

# ACID GENERATOR AND RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2004359590 (A)

Also published as:

Publication date: 2004-12-24

JP4389485 (B2)

Inventor(s): EHATA SATOSHI; NAGAI TOMOKI; O ISAMU +

Applicant(s): JSR CORP +

Classification:

- international: G03F7/004; C07C309/06; C07C381/12; C07D207/46; C07D209/52; C07D221/14; C07D491/18; G03F7/038; G03F7/039; H01L21/027; G03F7/004; C07C309/00; C07C381/00; C07D207/00; C07D209/00; C07D221/00; C07D491/00; G03F7/038; G03F7/039; H01L21/02; (IPC1-7): C07C309/06; C07C381/12; C07D207/46; C07D209/52; C07D221/14; C07D491/18; G03F7/004; G03F7/038; G03F7/039; H01L21/027

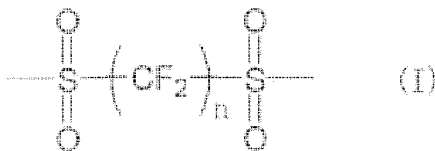
- European:

Application number: JP20030158808 20030604

Priority number(s): JP20030158808 20030604

Abstract of JP 2004359590 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new acid generator which generates an acid having sufficiently high acidity and boiling point, has properly short diffusion length of an acid in a resist coating film and especially is extremely suitable as a radiation-sensitive acid generator in a radiation-sensitive resin composition useful as a chemical amplification type resist having low mask pattern dependence and excellent focal depth and the radiation-sensitive resin composition containing the radiation-sensitive acid generator. ; SOLUTION: The acid generator has structure represented by general formula (I) [n is an integer of 2-10]. The radiation-sensitive resin composition comprises an acid dissociable group-containing resin besides the acid generator in a positive type and comprises an alkali-soluble resin and a crosslinking agent in a negative type. ; COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIP



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-359590

(P2004-359590A)

(43) 公開日 平成16年12月24日 (2004. 12. 24)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

C O 7 C 309/06

C O 7 C 309/06

2 H 0 2 5

C O 7 C 381/12

C O 7 C 381/12

4 C 0 3 4

C O 7 D 207/46

C O 7 D 207/46

4 C 0 5 0

C O 7 D 209/52

C O 7 D 209/52

4 C 0 6 9

C O 7 D 221/14

C O 7 D 221/14

4 C 2 0 4

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 63 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-158808 (P2003-158808)

(22) 出願日

平成15年6月4日 (2003. 6. 4)

(71) 出願人

000004178

J S R 株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(74) 代理人

100100985

弁理士 福沢 俊明

(72) 発明者

江幡 敏

東京都中央区築地五丁目6番10号

ジェイエスアール株

式会社内

(72) 発明者

永井 智樹

東京都中央区築地五丁目6番10号

ジェイエスアール株

式会社内

最終頁に続く

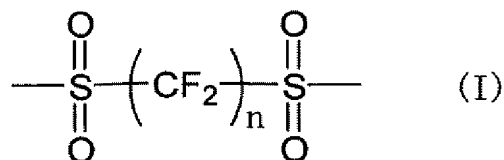
(54) 【発明の名称】 酸発生剤および感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 発生する酸が十分高い酸性度および沸点を有し、またレジスト被膜中での酸の拡散長が適度に短く、特に、マスクパターン依存性が小さく、かつ焦点深度に優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤として極めて好適な新規酸発生剤、並びに当該酸発生剤を含有する感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 酸発生剤は、下記一般式 (I) で表される構造を有する。

【化1】



〔但し、nは2～10の整数である。〕

感放射線性樹脂組成物は、前記酸発生剤以外に、ポジ型では酸解離性基含有樹脂を含有し、ネガ型ではアルカリ可溶性樹脂と架橋剤を含有する。

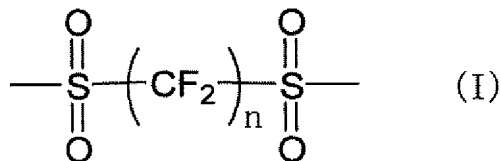
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

下記一般式（I）で表される構造を有する化合物からなる酸発生剤。

## 【化1】

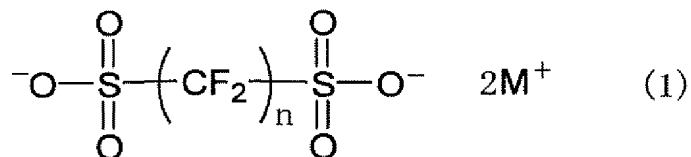


〔一般式（I）において、nは2～10の整数である。〕

## 【請求項2】

下記一般式（1）で表されるジスルホン酸オニウム塩化合物からなる酸発生剤。

## 【化2】

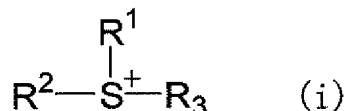


〔一般式（1）において、nは一般式（I）におけるnと同義であり、M<sup>+</sup> は1価のオニウムカチオンを示し、複数存在するM<sup>+</sup> は相互に同一でも異なってもよい。〕

## 【請求項3】

M<sup>+</sup> が下記一般式（i）で表されるスルホニウムカチオンである請求項2に記載の酸発生剤。

## 【化3】

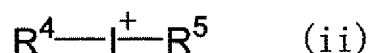


〔一般式（i）において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> およびR<sup>3</sup> は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは非置換の炭素数6～18のアリール基を示すか、あるいはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> およびR<sup>3</sup> のうちの何れか2つ以上が相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成している。〕

## 【請求項4】

M<sup>+</sup> が下記一般式（ii）で表されるヨードニウムカチオンである請求項2に記載の酸発生剤。

## 【化4】

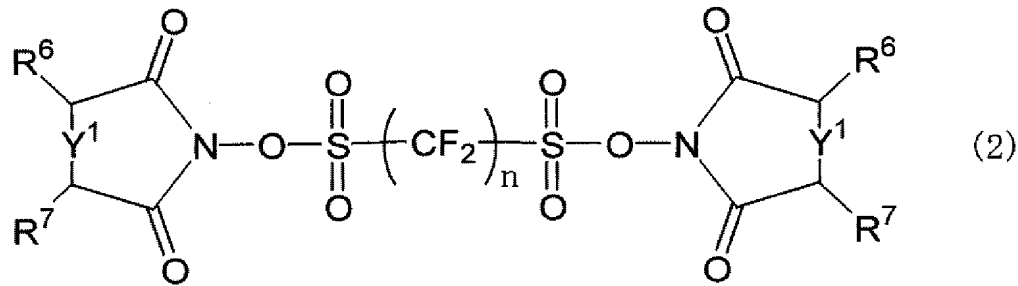


〔一般式（ii）において、R<sup>4</sup> およびR<sup>5</sup> は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは非置換の炭素数6～18のアリール基を示すか、あるいはR<sup>4</sup> とR<sup>5</sup> とが相互に結合して式中のヨウ素原子と共に環を形成している。〕

## 【請求項5】

下記一般式（2）で表されるN、N'—ジ（スルホニルオキシイミド）化合物からなる酸発生剤。

【化5】



〔一般式(2)において、 $n$ は一般式(1)における $n$ と同義であり、 $R^6$  および  $R^7$  は相互に独立に水素原子または置換もしくは非置換の1価の有機基を示すか、あるいは式中の同一のイミド環に結合した $R^6$  と  $R^7$  とが相互に結合して環を形成しており、複数存在する $R^6$  および複数存在する $R^7$  はそれぞれ同一でも異なってもよく、各 $Y^1$  は相互に独立に単結合、二重結合または2価の有機基を示す。〕

【請求項6】

(A) 請求項1に記載の酸発生剤を必須成分とする感放射線性酸発生剤および(B)酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ易溶性となる樹脂を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項7】

(A) 成分が請求項2～5の何れかに記載の酸発生剤を含有することを特徴とする請求項6に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項8】

(A) 請求項1に記載の酸発生剤を必須成分とする感放射線性酸発生剤、(C)アルカリ可溶性樹脂および(D)酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項9】

(A) 成分が請求項2～5の何れかに記載の酸発生剤を含有することを特徴とする請求項8に記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸発生剤および感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、特に、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザーあるいはEUV(極紫外線)等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして使用されるポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物の感放射線性酸発生剤として好適な酸発生剤、並びに当該酸発生剤を含有するポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20 $\mu$ m以下のレベルでの微細加工が可能なりソグラフィプロセスが必要とされている。

しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルでの微細加工が極めて困難であると言われている。

そこで、0.20 $\mu$ m以下のレベルにおける微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトルやエキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げるこ

とができるが、これらのうち特に、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長157nm）、EUV（波長13nm等）、電子線等を用いる技術が注目されている。

#### 【0003】

前記短波長の放射線に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する感放射線性酸発生剤との間の化学増幅効果を利用した組成物（以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。）が数多く提案されている。

化学増幅型感放射線性組成物としては、例えば特許文献1に、カルボン酸のトープチルエステル基またはフェノールのトープチルカーボネート基を有する重合体と感放射線性酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在するトープチルエステル基あるいはトープチルカーボネート基が解離して、該重合体がカルボキシル基やフェノール性水酸基からなる酸性基を形成し、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

ところで、化学増幅型感放射線性組成物における感放射線性酸発生剤に求められる特性として、放射線に対する透明性に優れ、かつ酸発生における量子収率が高いこと、発生する酸が十分強いこと、発生する酸の沸点が十分高いこと、発生する酸のレジスト被膜中での拡散距離（以下、「拡散長」という。）が適切であることなどが挙げられる。

#### 【0004】

これらのうち、酸の強さ、沸点および拡散長に関しては、イオン性の感放射線性酸発生剤ではアニオン部分の構造が重要であり、また通常のスルホニル構造やスルホン酸エステル構造を有するノニオン性の感放射線性酸発生剤ではスルホニル部分の構造が重要となる。例えばトリフルオロメタンスルホニル構造を有する感放射線性酸発生剤の場合、発生する酸は十分強い酸となり、フォトレジストとしての解像性能は十分高くなるが、酸の沸点が低く、また酸の拡散長が長いため、フォトレジストとしてマスクパターン依存性（即ち、マスクパターンの疎密度への依存性）が大きくなるという欠点がある。また、例えば10-カンファースルホニル構造のような大きな有機基に結合したスルホニル構造を有する感放射線性酸発生剤の場合、発生する酸の沸点は十分高く、酸の拡散長が十分短いため、マスクパターン依存性は小さくなるが、酸の強度が十分ではないために、フォトレジストとしての解像性能が十分ではない。

また、フォトレジストに要求される重要な特性としては、前述の解像性能に加え、焦点深度、露光マージン等のプロセス許容性が挙げられ、近年益々微細化が進行する集積回路素子の製造においては、これらのプロセス許容性を向上させることが極めて重要な課題となっている。

#### 【0005】

そこで、微細加工の分野では、解像性能、マスクパターン依存性、プロセス許容性等のバランスに優れた、より優れた化学増幅型感放射線性組成物を与えうる感放射線性酸発生剤の開発が強く望まれている。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特公平2-27660号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、活性放射線、例えば、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザーあるいはEUVに代表される遠紫外線や電子線等に感応して、ないしは加熱により、酸性度および沸点が十分高い酸を発生でき、かつ該酸のレジスト被膜中での拡散長が適度に短く、また活性放射線に対する透明性も良好であり、特に、マスクパターン依存性が小さく、かつ焦点深度に優れた化学増幅型レジストとして有用な感

放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤として極めて好適な新規酸発生剤、並びに当該酸発生剤を含有するポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

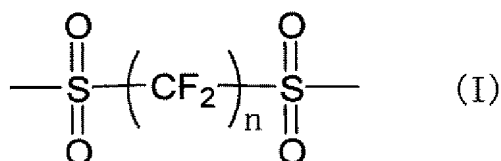
本発明は、第一に、

下記一般式（I）で表される構造（以下、「構造（I）」という。）を有する化合物からなる酸発生剤（以下、「酸発生剤（I）」という。）からなる。

【0009】

【化6】

「化6」



〔一般式（I）において、nは2～10の整数である。〕

【0010】

本発明は、第二に、

（A）酸発生剤（I）を必須成分とする感放射線性酸発生剤および（B）酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ易溶性となる樹脂を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物からなる。

【0011】

本発明は、第三に、

（A）酸発生剤（I）を必須成分とする感放射線性酸発生剤、（C）アルカリ可溶性樹脂および（D）酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物からなる。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

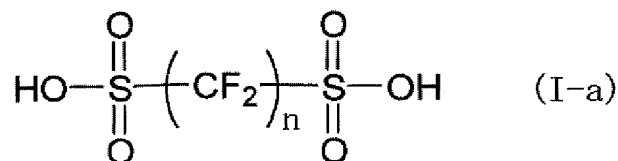
酸発生剤（I）

酸発生剤（I）は、露光ないし加熱により、下記一般式（I-a）で表されるジスルホン酸（以下、「ジスルホン酸（I-a）」という。）を発生する成分である。

酸発生剤（I）は、その構造（I）中の各スルホン基の $\alpha$ 一位および $\alpha'$ 一位に強い含フッ素系電子吸引基を有するため、発生する酸が、酸性度が高く、また沸点が十分高いためフォトリソグラフィ工程中で揮発し難く、しかもレジスト被膜中での拡散長も適度に短いという特性を有する。

【0013】

【化7】



〔一般式（I-a）において、nは一般式（I）におけるnである。〕

一般式（I）において、nとしては2、3、4、5および6が好ましく、特に、3および4が好ましい。

【0014】

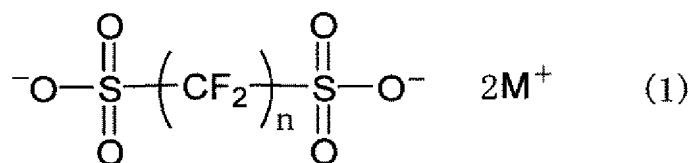
構造（I）を有する化合物のうち、好ましいイオン性化合物としては、例えば、下記一般

式(1)で表されるジスルホン酸オニウム塩化合物(以下、「ジスルホン酸オニウム塩化合物(1)」という。)を挙げることができる。

ジスルホン酸オニウム塩化合物(1)は、構造(I)中の各スルホニル基がそれぞれ酸素アニオンと結合してジスルホン酸アニオンを形成した化合物である。

【0015】

【化8】



〔一般式(1)において、nは一般式(I)におけるnと同義であり、M<sup>+</sup> は1価のオニウムカチオンを示し、複数存在するM<sup>+</sup> は相互に同一でも異なってもよい。〕

【0016】

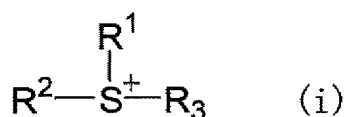
一般式(1)において、M<sup>+</sup> の1価のオニウムカチオンとしては、例えば、O<sup>+</sup>、S<sup>+</sup>、Se<sup>+</sup>、N<sup>+</sup>、P<sup>+</sup>、As<sup>+</sup>、Sb<sup>+</sup>、Cl<sup>+</sup>、Br<sup>+</sup>、I<sup>+</sup>等のオニウムカチオンを挙げることができる。これらのオニウムカチオンのうち、SのオニウムカチオンおよびIのオニウムカチオンが好ましい。

【0017】

一般式(1)において、M<sup>+</sup> の1価のオニウムカチオンのうち、Sのオニウムカチオンとしては、例えば、下記一般式(i)で表されるものを挙げることができ、またIのオニウムカチオンとしては、例えば、下記一般式(ii)で表されるものを挙げることができる。

【0018】

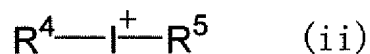
【化9】



〔一般式(i)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> およびR<sup>3</sup> は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは非置換の炭素数6～18のアリール基を示すか、あるいはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> およびR<sup>3</sup> のうちの何れか2つ以上が相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成している。〕

【0019】

【化10】



〔一般式(ii)において、R<sup>4</sup> およびR<sup>5</sup> は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは非置換の炭素数6～18のアリール基を示すか、あるいはR<sup>4</sup> とR<sup>5</sup> とが相互に結合して式中のヨウ素原子と共に環を形成している。〕

【0020】

M<sup>+</sup> の1価のオニウムカチオン部位は、例えば非特許文献1に記載されている一般的な方法に準じて製造することができる。

【0021】

【非特許文献1】

Advances in Polymer Science, Vol. 62, p. 1

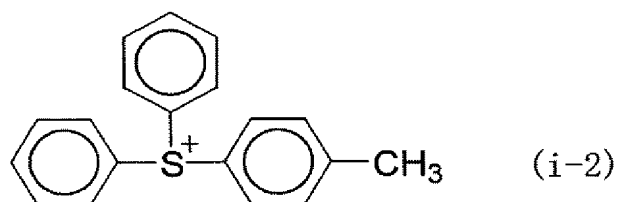
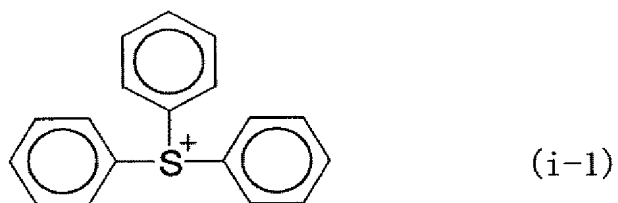
－48 （1984）

【0022】

好ましい1価のオニウムカチオンとしては、例えば、下記式（i-1）～（i-64）のスルホニウムカチオン、下記式（ii-1）～（ii-39）のヨードニウムカチオン等を挙げることができる。

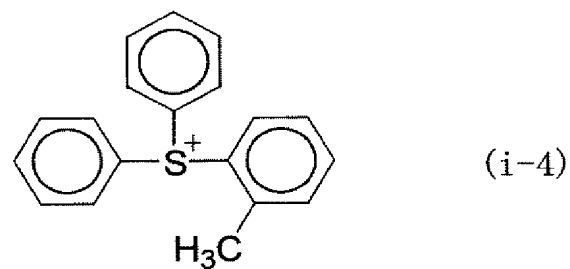
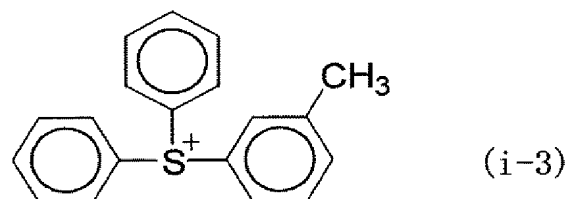
【0023】

【化11】



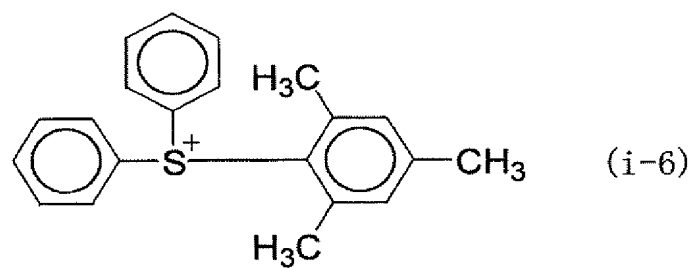
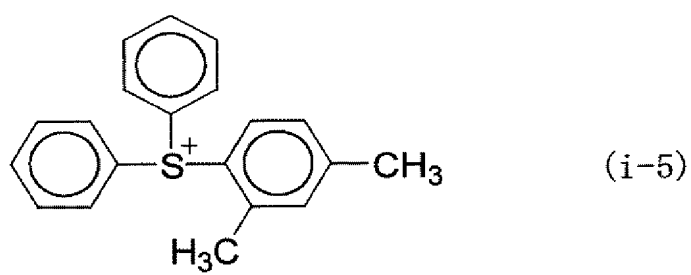
【0024】

【化12】



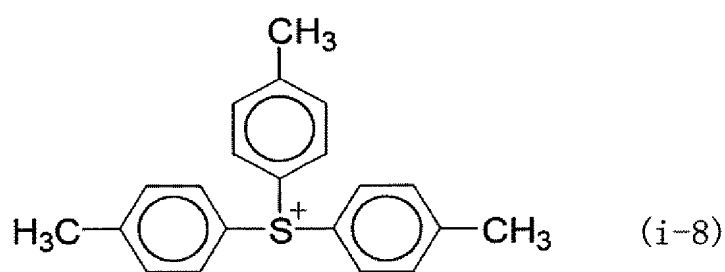
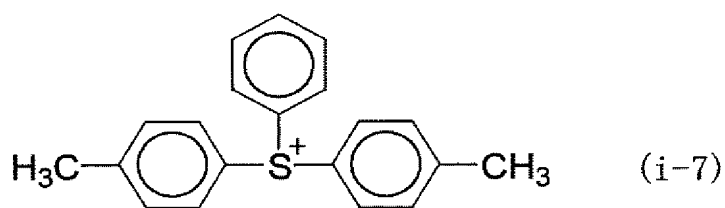
【0025】

【化13】



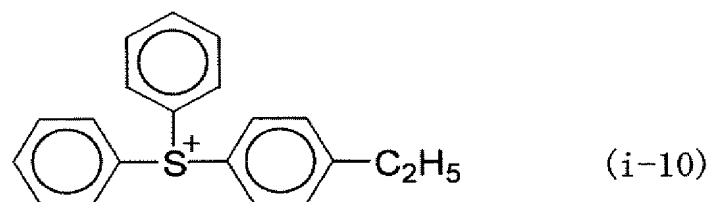
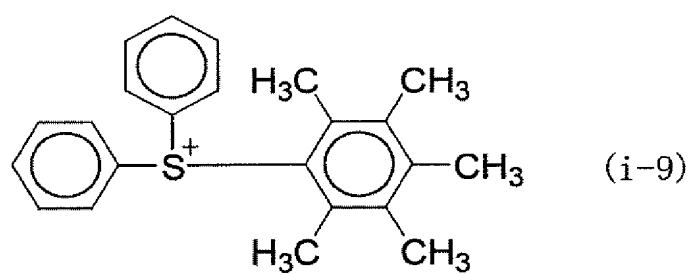
【 0 0 2 6 】

【 化 1 4 】



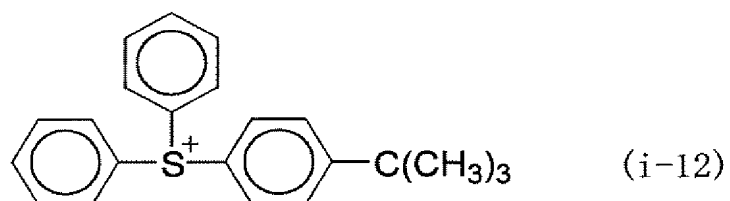
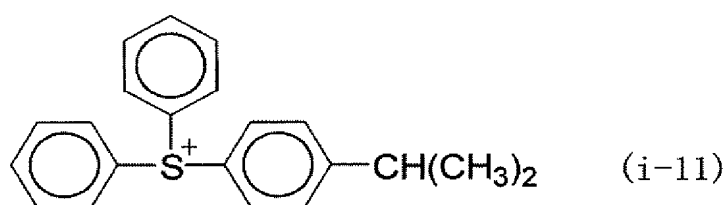
【 0 0 2 7 】

【 化 1 5 】



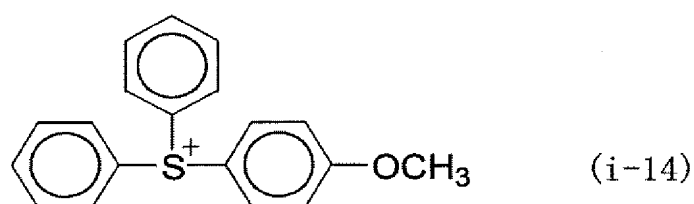
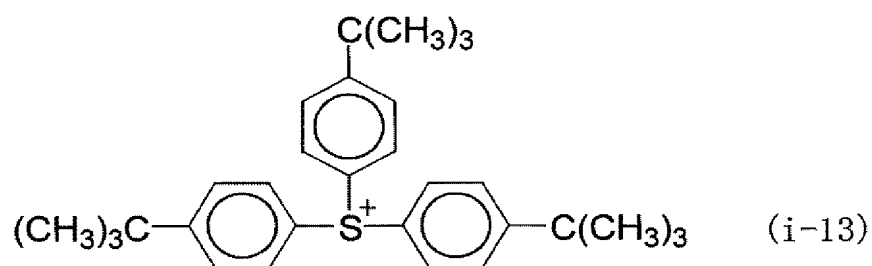
【0028】

【化16】



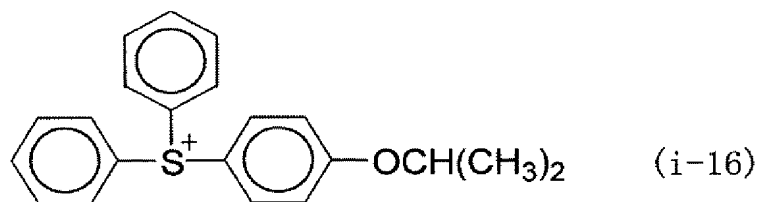
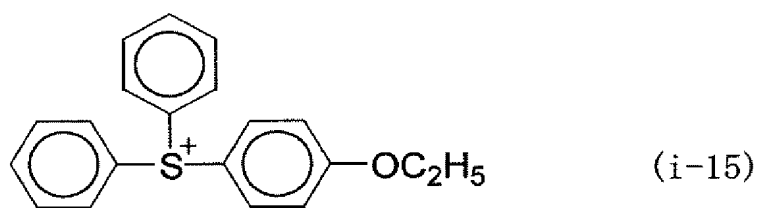
【0029】

【化17】



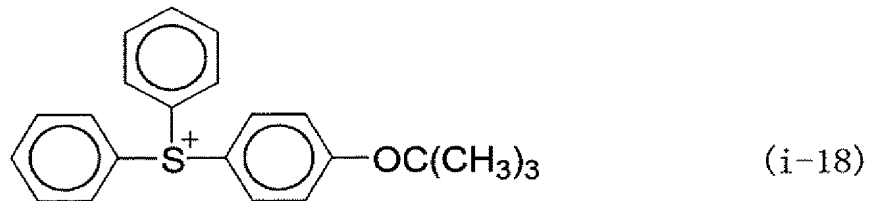
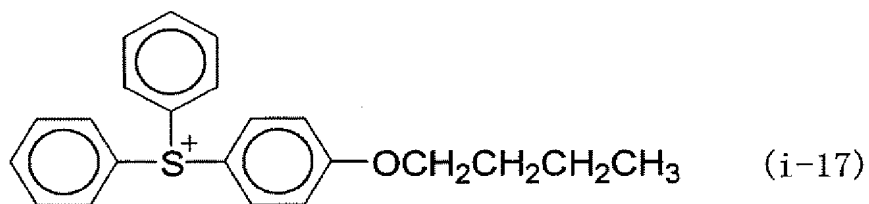
【0030】

【化18】



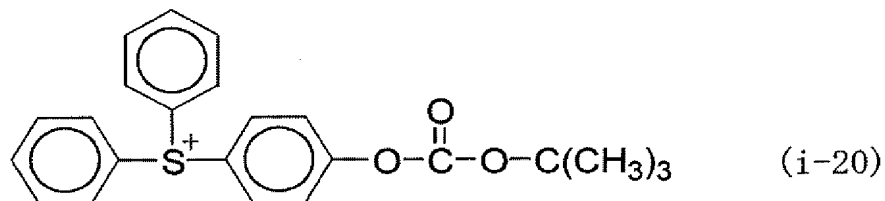
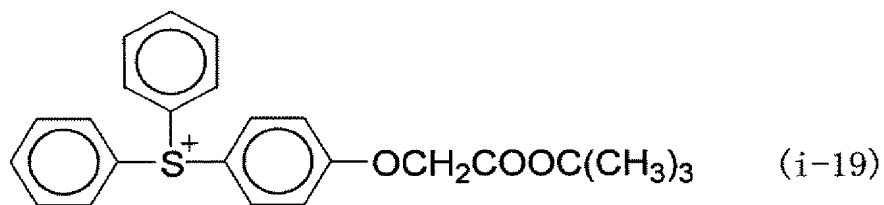
【 0 0 3 1 】

【 化 1 9 】



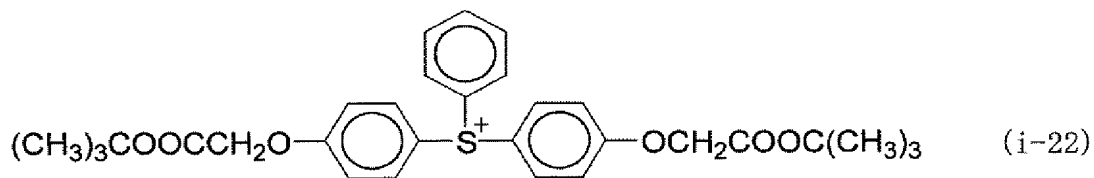
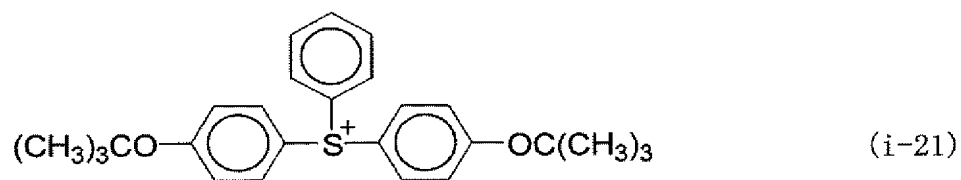
【 0 0 3 2 】

【 化 2 0 】



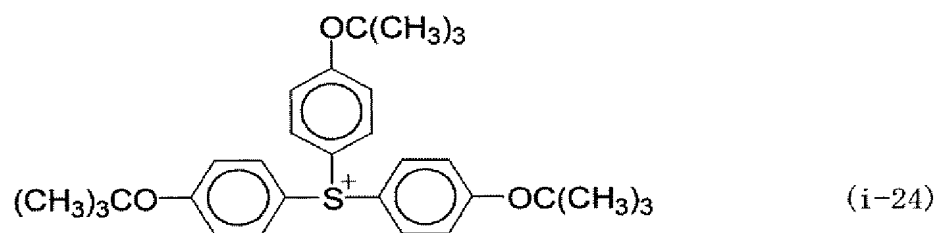
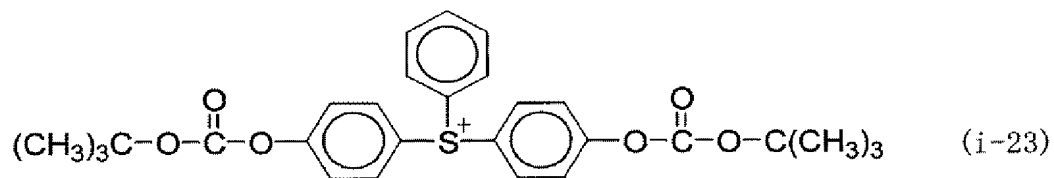
【 0 0 3 3 】

【 化 2 1 】



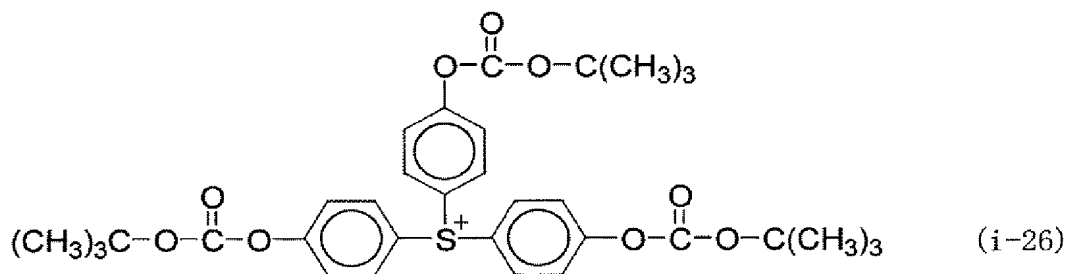
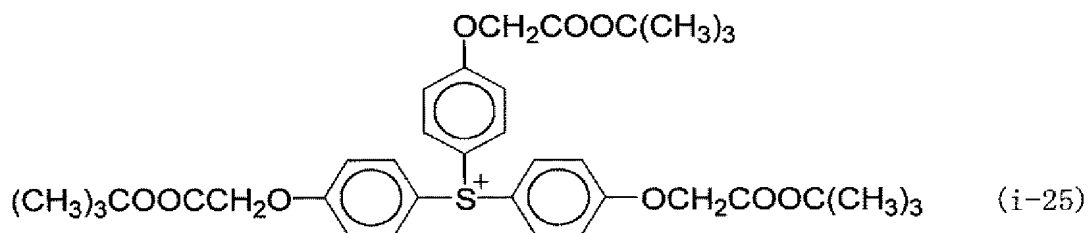
【 0 0 3 4 】

【 化 2 2 】



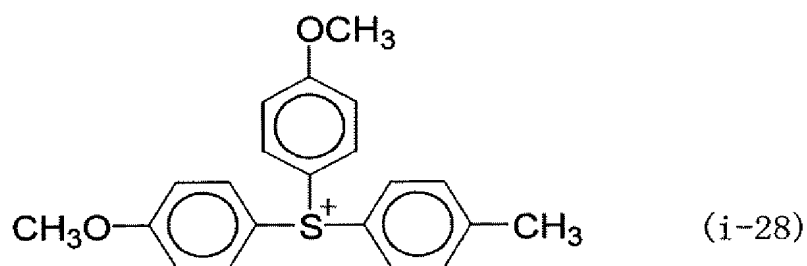
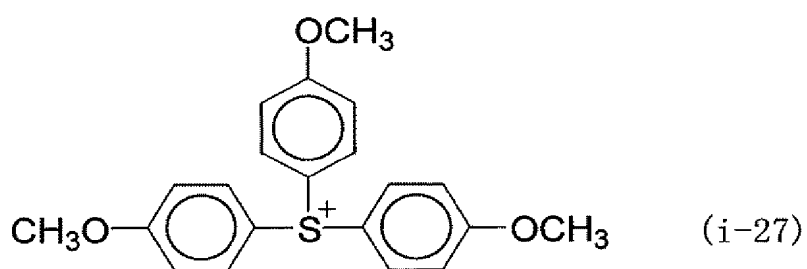
【 0 0 3 5 】

【 化 2 3 】



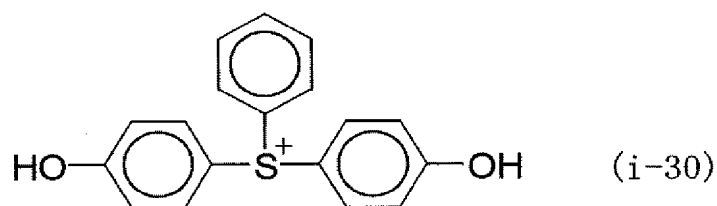
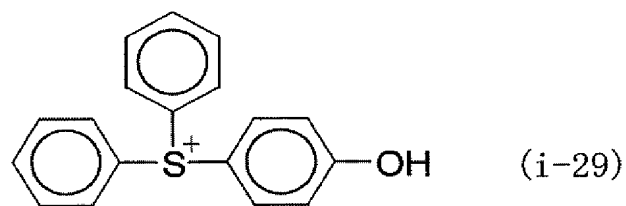
【 0 0 3 6 】

【 化 2 4 】



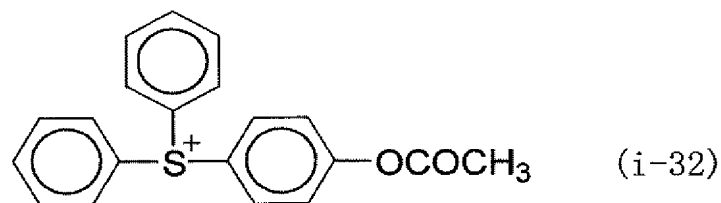
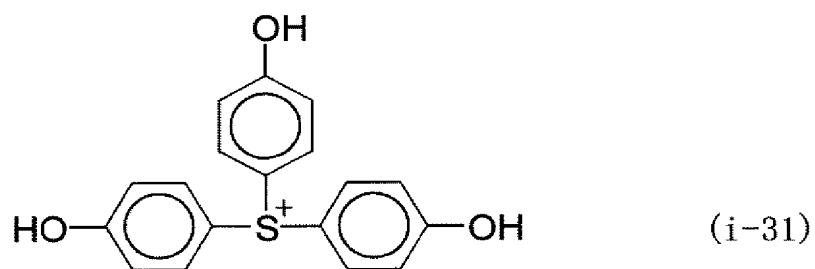
【 0 0 3 7 】

【 化 2 5 】



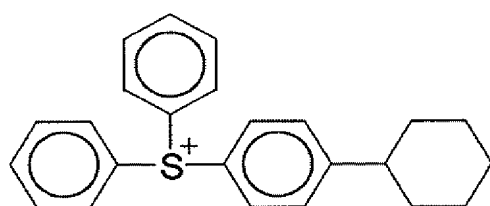
【 0 0 3 8 】

【 化 2 6 】

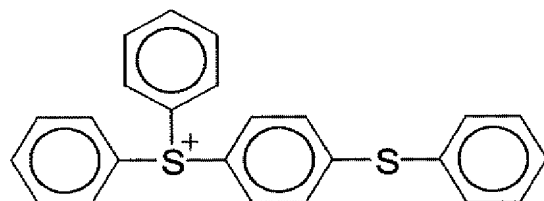


【 0 0 3 9 】

【化27】



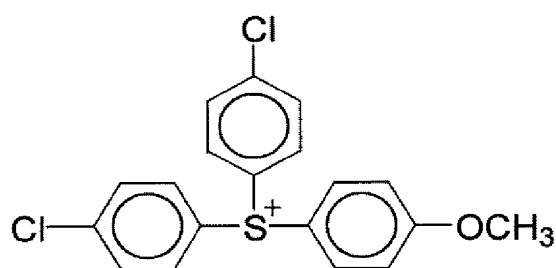
(i-33)



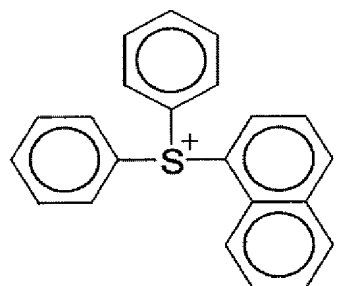
(i-34)

【 0 0 4 0 】

【化28】



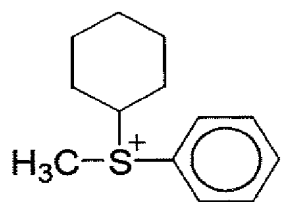
(i-35)



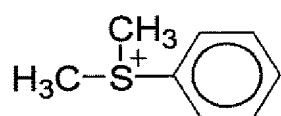
(i-36)

【 0 0 4 1 】

【化29】



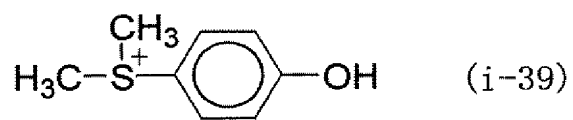
(i-37)



(i-38)

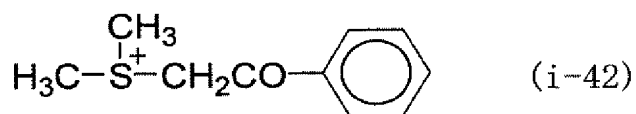
【 0 0 4 2 】

【化30】



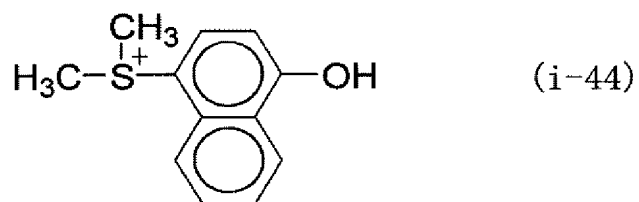
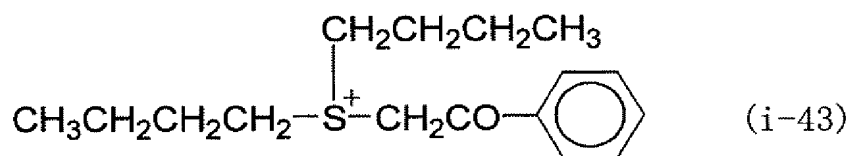
【 0 0 4 3 】

【 化 3 1 】



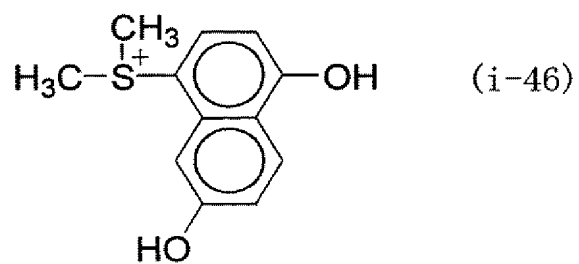
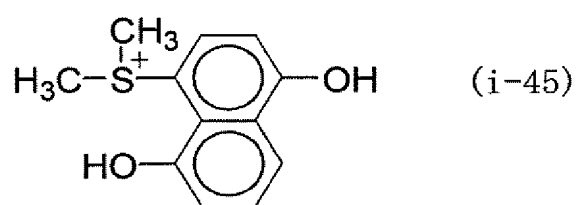
【 0 0 4 4 】

【 化 3 2 】



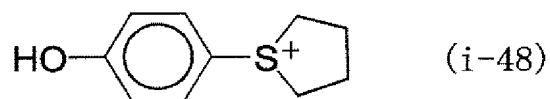
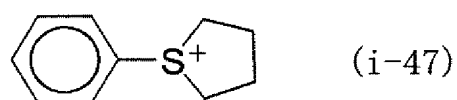
【 0 0 4 5 】

【 化 3 3 】



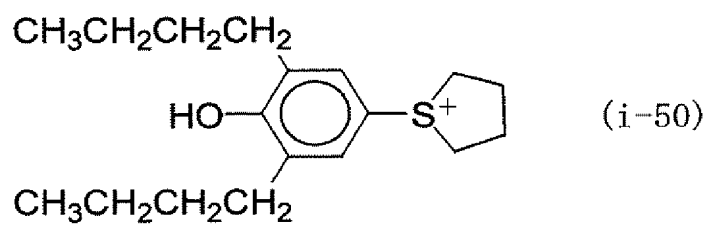
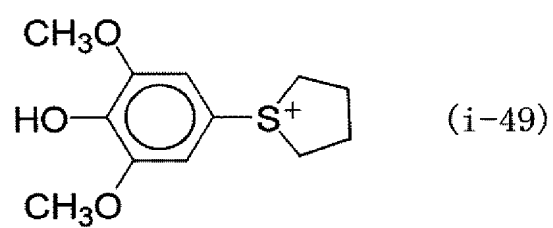
【 0 0 4 6 】

【 化 3 4 】



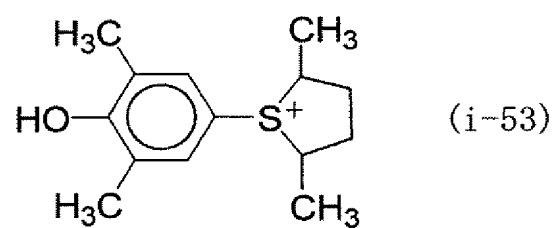
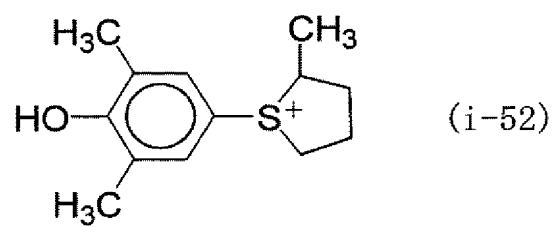
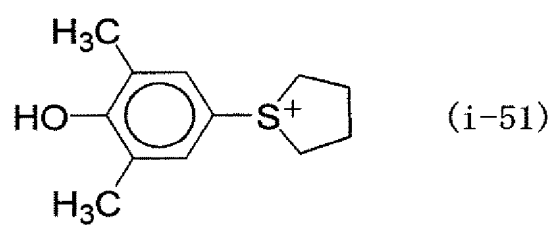
【 0 0 4 7 】

【 化 3 5 】



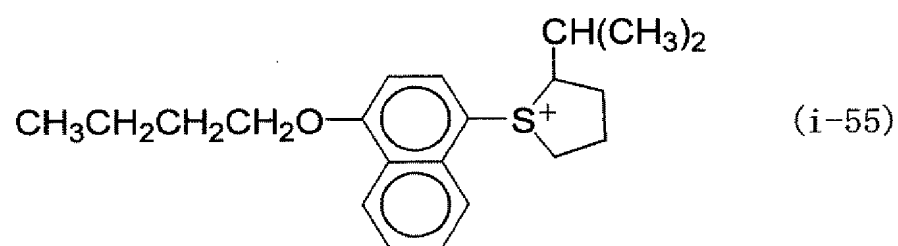
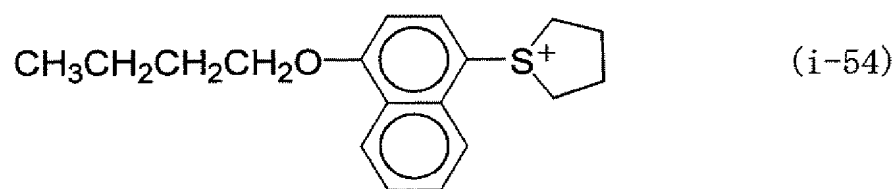
【 0 0 4 8 】

【 化 3 6 】



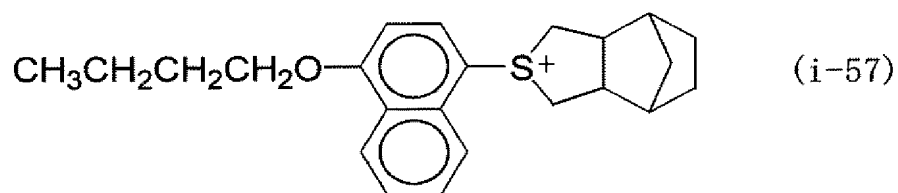
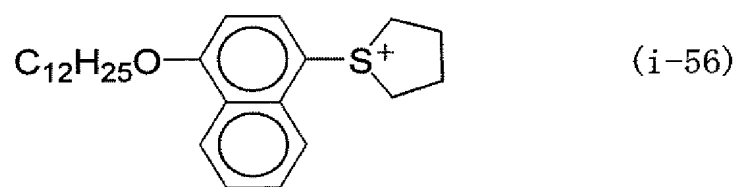
【 0 0 4 9 】

【 化 3 7 】



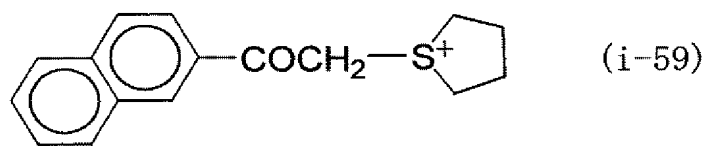
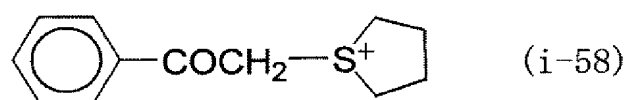
【 0 0 5 0 】

【 化 3 8 】



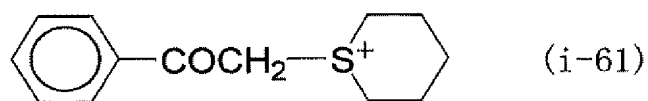
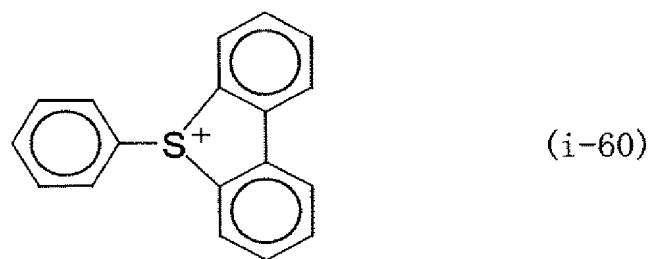
【 0 0 5 1 】

【化39】



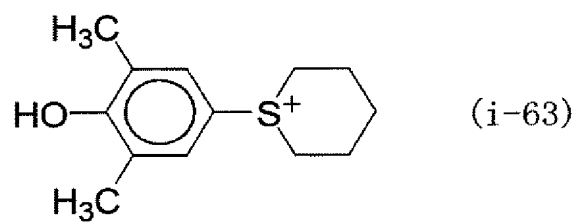
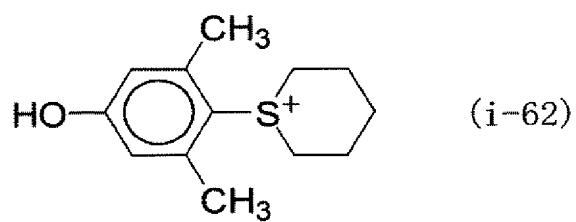
【 0 0 5 2 】

【化40】



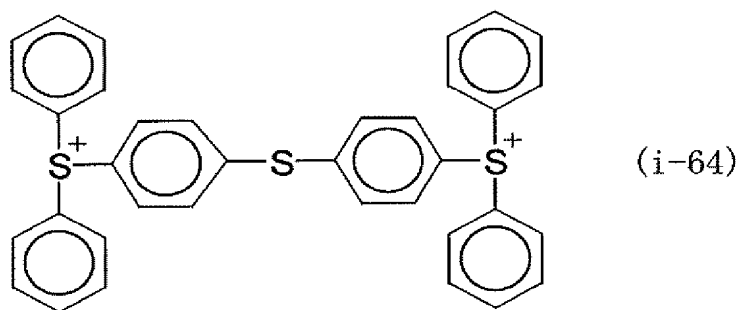
【 0 0 5 3 】

【化41】



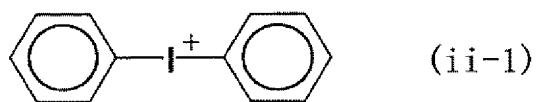
【 0 0 5 4 】

【 化 4 2 】



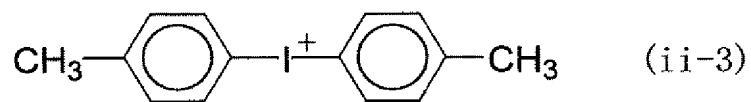
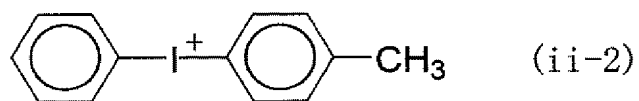
【 0 0 5 5 】

【 化 4 3 】



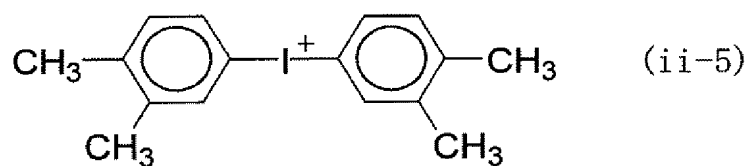
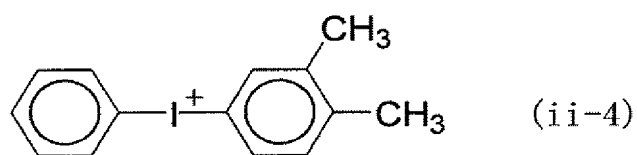
【 0 0 5 6 】

【 化 4 4 】



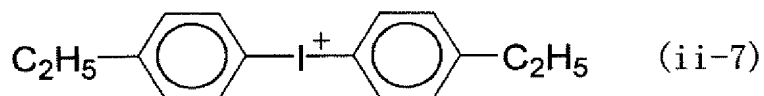
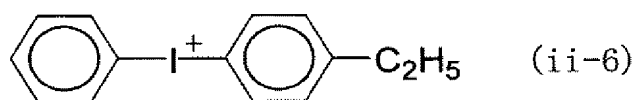
【 0 0 5 7 】

【 化 4 5 】



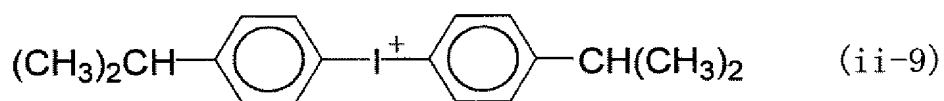
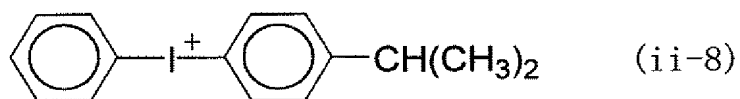
【 0 0 5 8 】

【 化 4 6 】



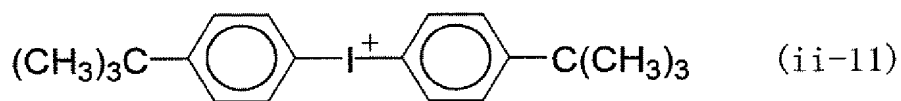
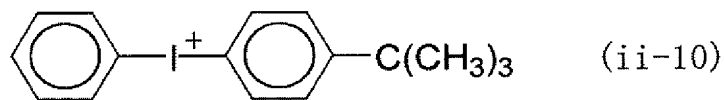
【 0 0 5 9 】

【 化 4 7 】



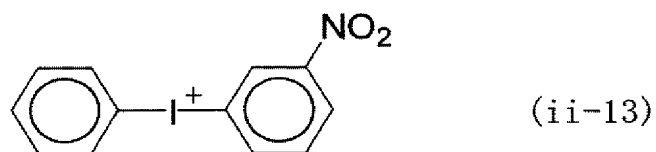
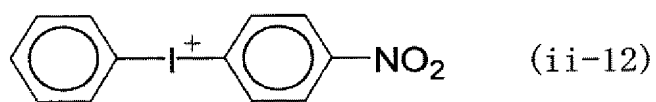
【 0 0 6 0 】

【 化 4 8 】



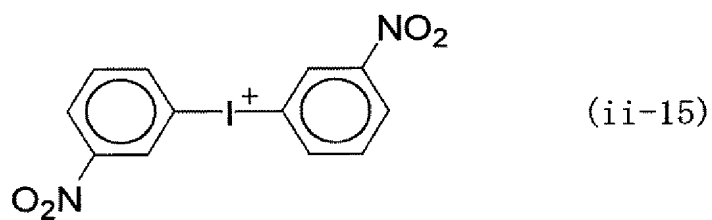
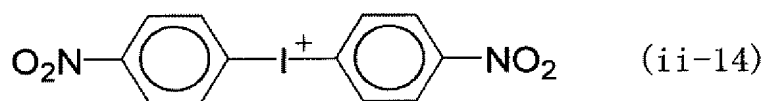
【 0 0 6 1 】

【 化 4 9 】



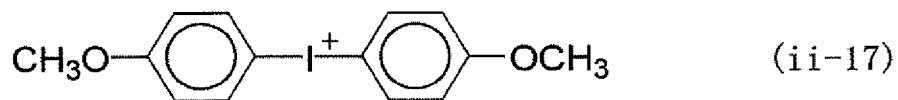
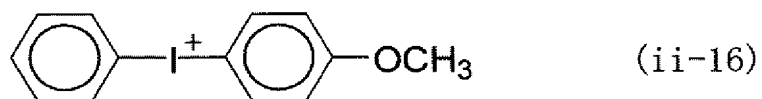
【0062】

【化50】



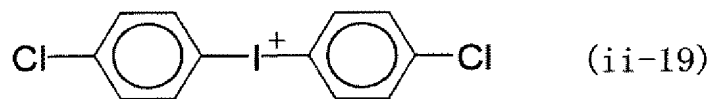
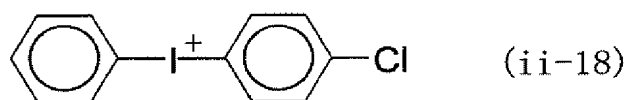
【0063】

【化51】



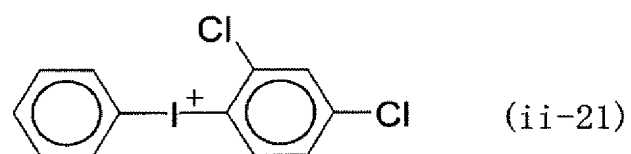
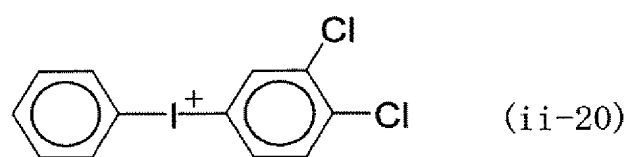
【0064】

【化52】



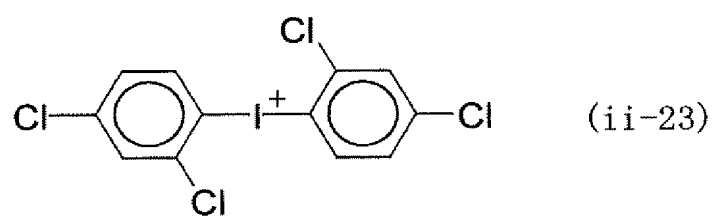
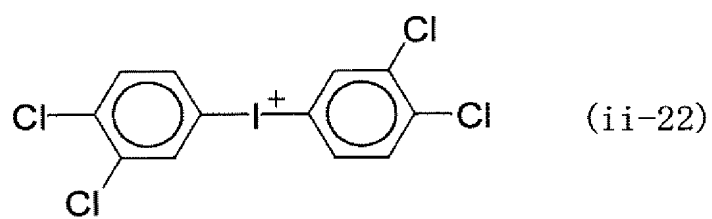
【0065】

【化53】



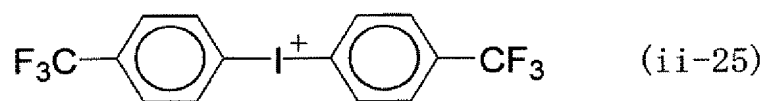
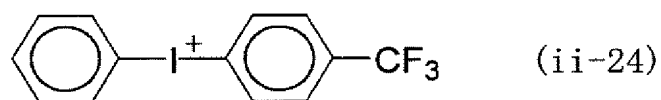
【 0 0 6 6 】

【 化 5 4 】



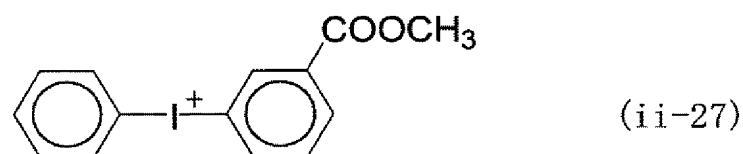
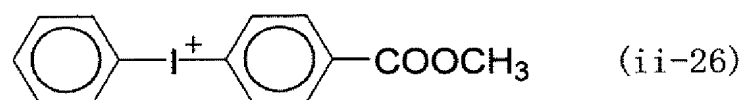
【 0 0 6 7 】

【 化 5 5 】



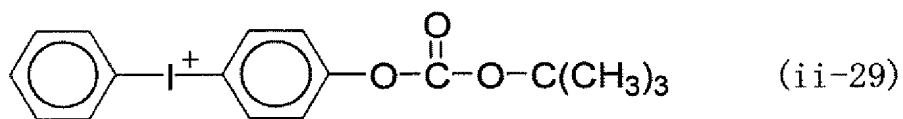
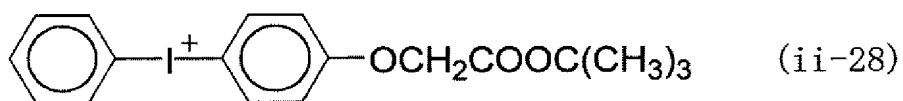
【 0 0 6 8 】

【 化 5 6 】



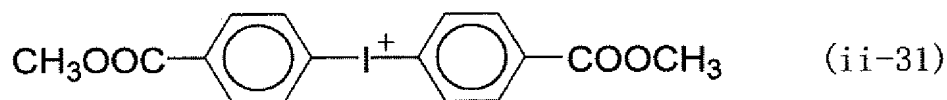
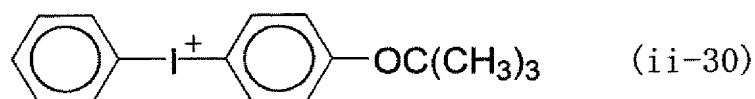
【 0 0 6 9 】

【 化 5 7 】



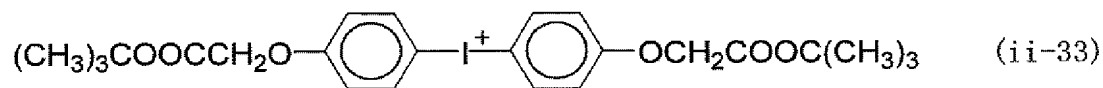
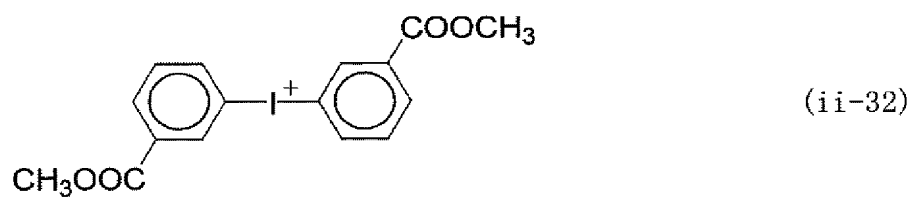
【 0 0 7 0 】

【化58】



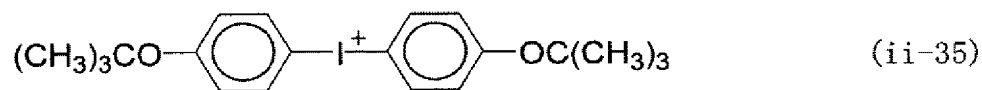
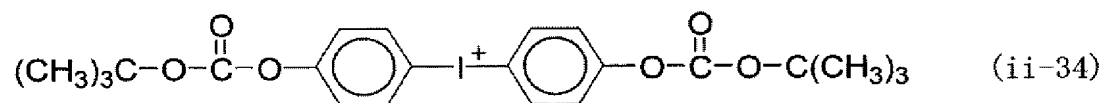
【 0 0 7 1 】

【化59】



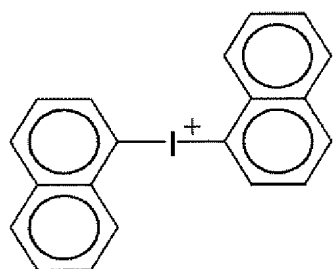
【 0 0 7 2 】

【化60】

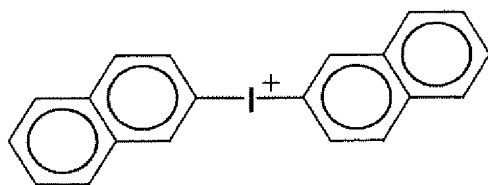


【 0 0 7 3 】

【化61】



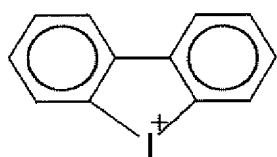
(ii-36)



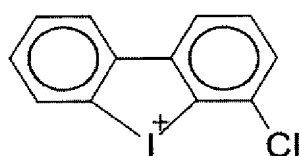
(ii-37)

【0074】

【化62】



(ii-38)



(ii-39)

【0075】

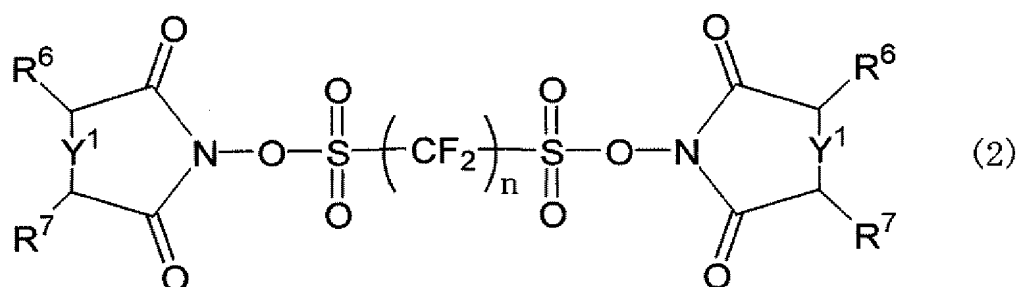
これらの1価のオニウムカチオンのうち、例えば、式(i-1)、式(i-2)、式(i-6)、式(i-8)、式(i-13)、式(i-19)、式(i-25)、式(i-27)、式(i-29)、式(i-51)または式(i-54)のスルホニウムカチオン；式(ii-1)または式(ii-11)のヨードニウムカチオン等が好ましい。

【0076】

また、構造(I)を有する化合物のうち、好ましい非イオン性化合物としては、例えば、下記一般式(2)で表されるN, N'-ジ(スルホニルオキシイミド)化合物(以下、単に「ジ(スルホニルオキシイミド)化合物(2)」という。)を挙げることができる。

【0077】

【化63】



(2)

〔一般式(2)において、nは一般式(I)におけるnと同義であり、R<sup>6</sup> およびR<sup>7</sup> は相互に独立に水素原子または置換もしくは非置換の1価の有機基を示すか、あるいは式中の同一のイミド環に結合したR<sup>6</sup> とR<sup>7</sup> とが相互に結合して環を形成しており、

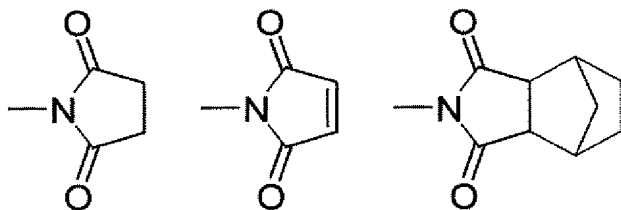
複数存在する $R^6$  および複数存在する $R^7$  はそれぞれ同一でも異なってもよく、各 $Y^1$  は相互に独立に単結合、二重結合または2価の有機基を示す。]

【0078】

一般式(2)において、式中の各スルホニルオキシ基( $SO_2$ —O—)に結合する好ましいイミド基としては、例えば、下記式(2-1)～(2-9)の基等を挙げることができる。

【0079】

【化64】



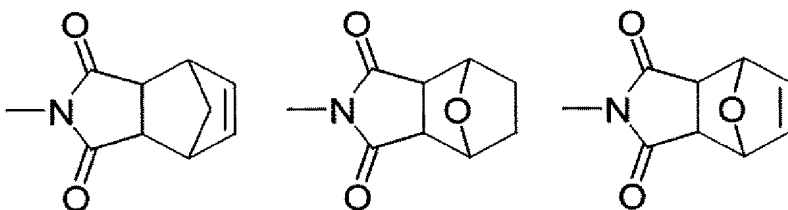
(2-1)

(2-2)

(2-3)

【0080】

【化65】



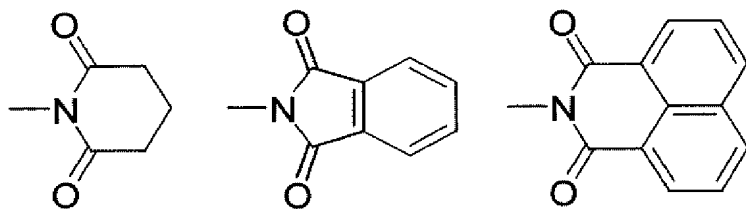
(2-4)

(2-5)

(2-6)

【0081】

【化66】



(2-7)

(2-8)

(2-9)

【0082】

これらのイミド基のうち、例えば、前記式(2-1)、式(2-4)、式(2-8)または式(2-9)の基等が好ましい。

【0083】

酸発生剤(I)は、特に、後述するポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤として極めて好適に使用することができる。

【0084】

ここで、ジスルホン酸オニウム塩化合物(1)の製造法について詳細に説明する。

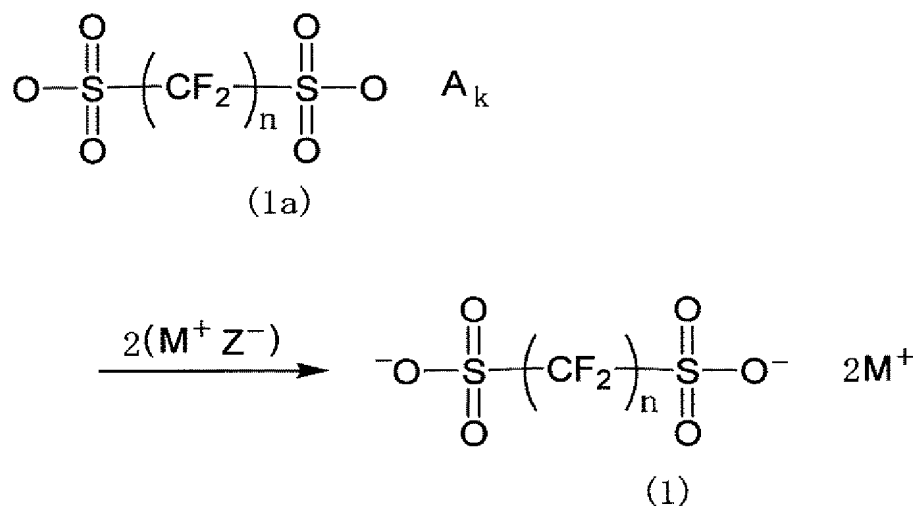
ジスルホン酸オニウム塩化合物(1)は、例えば、前記非特許文献1に記載されている一般的な方法に準じて、例えば、下記反応式「イ」に示すように、対応するジスルホン酸塩(1a)と対イオン交換前駆体 $M^+ Z^-$ とのイオン交換反応により合成すること

ができる。

【0085】

【化67】

反応式 [イ]



〔反応式 [イ] において、nは一般式 (I) における n と同義であり、Aはアルカリ金属、アルカリ土類金属またはNH<sub>4</sub> を示し、kは、Aがアルカリ金属あるいはNH<sub>4</sub> のとき2で、Aがアルカリ土類金属のとき1であり、Z<sup>-</sup> は1価のアニオンを示す。〕

【0086】

反応式 [イ] において、Z<sup>-</sup> の1価のアニオンとしては、例えば、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、過塩素酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸二水素イオン、四フッ化ホウ酸イオン、脂肪族スルホン酸イオン、芳香族スルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、フルオロスルホン酸イオン、六フッ化リン酸イオン、六塩化アンチモン酸イオン等を挙げることができる。

これらの1価のアニオンのうち、好ましくはCl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、硫酸水素イオン、四フッ化ホウ酸イオン、脂肪族スルホン酸イオン等であり、さらに好ましくはCl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、硫酸水素イオン等である。

【0087】

前記イオン交換反応は、例えば前記非特許文献1に記載されている一般的な方法、イオン交換クロマトグラフィー等の方法、あるいは後述する各合成例に記載した方法に準じて行うことができる。

反応時の対イオン交換前駆体のジスルホン酸塩 (1a) に対するモル比は、通常、0.1～10.0、好ましくは2.0～6.0であり、さらに好ましくは2.1～4.0である。

【0088】

この反応は、通常、反応溶媒中で行われる。

前記反応溶媒としては、水や、例えば、低級アルコール類、テトラヒドロフラン、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒が好ましく、さらに好ましくは水、メタノール、N，N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等であり、特に好ましくは水である。

これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また必要に応じて、水と有機溶媒とを併用することができ、この場合の有機溶媒の使用割合は、水と有機溶媒との合計100重量部に対して、通常、5重量部以上、好ましくは10重量部以上、さらに好ましくは20～90重量部である。

反応溶媒の対イオン交換前駆体100重量部に対する使用量は、通常、5～100重量部、好ましくは10～100重量部、さらに好ましくは20～50重量部である。

反応温度は、通常、0～80℃、好ましくは5～30℃であり、反応時間は、通常、10分～6時間、好ましくは30分～2時間である。

#### 【0089】

このようにして得たジスルホン酸オニウム塩化合物(1)は、有機溶剤で抽出して精製することもできる。

精製に際して使用される有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類；ジエチルエーテル等のエーテル類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化アルキル類等の、水と混合しない有機溶剤が好ましい。

これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0090】

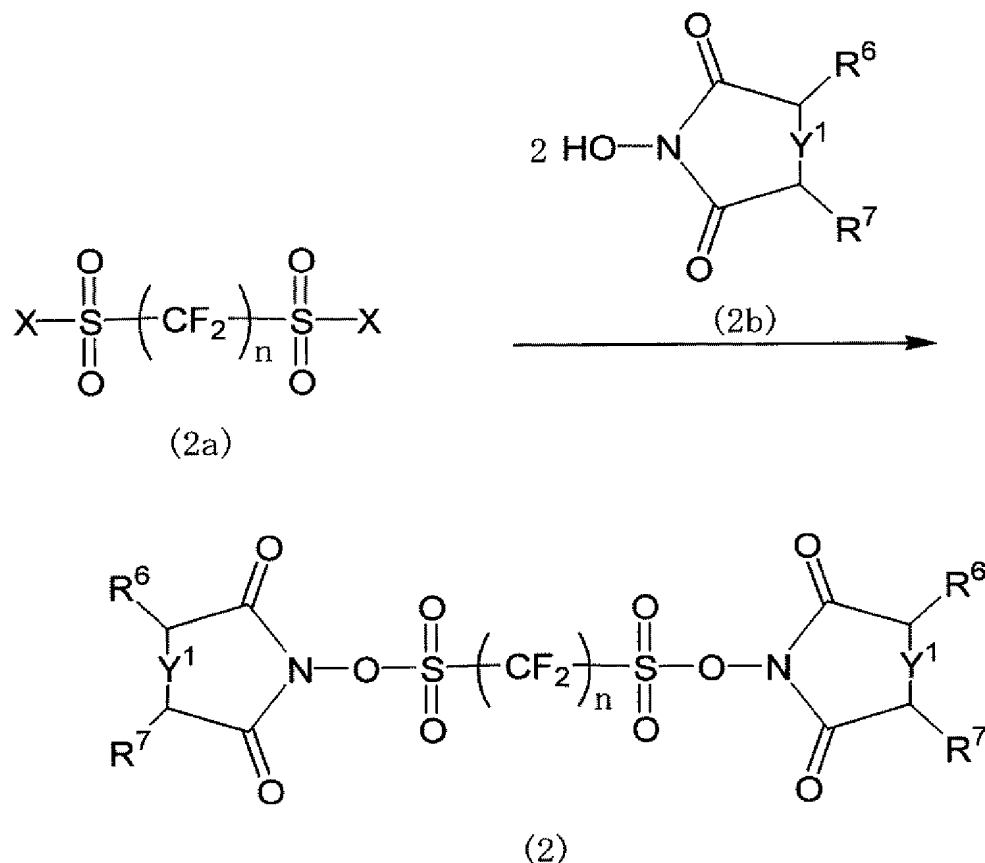
次に、ジ(スルホニルオキシイミド)化合物(2)の製造法について詳細に説明する。

ジ(スルホニルオキシイミド)化合物(2)は、例えば、下記反応式[ロ]に示すように、対応するジ(スルホニルハライド)化合物(2a)を、対応するN-ヒドロキシイミド化合物(2b)と共に、塩基触媒の存在下、反応溶媒中で反応させることにより製造することができる。

#### 【0091】

#### 【化68】

### 反応式[ロ]



〔反応式 [ロ] において、 $n$ は一般式(1)における $n$ と同義であり、各 $X$ は相互に独立にハロゲン原子を示し、 $R^6$ 、 $R^7$  および $Y^1$  は一般式(2)におけるそれぞれ $R^6$ 、 $R^7$  および $Y^1$  と同義である。〕

【0092】

反応式 [ロ] において、 $X$ はハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

これらのハロゲン原子のうち、特に塩素原子が好ましい。

【0093】

反応時の $N$ -ヒドロキシイミド化合物(2b)のジ(スルホニルハライド)化合物(2a)に対するモル比は、通常、0.1~10.0、好ましくは2.0~6.0、さらに好ましくは2.1~4.0である。

この反応は、通常、反応溶媒中で行われる。

前記反応溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、塩化メチレン、臭化メチレン、クロロホルム等の有機溶媒が好ましく、さらに好ましくはアセトニトリル、テトラヒドロフラン、塩化メチレン等である。

これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

反応溶媒のジ(スルホニルハライド)化合物(2a)100重量部に対する使用量は、通常、5~100重量部、好ましくは10~100重量部、さらに好ましくは20~50重量部である。

【0094】

また、前記塩基触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、 $N$ ,  $N$ -ジ- $i$ -プロピル・エチルアミン、2,6-ルチジン、 $N$ ,  $N$ -ジエチルアニリン、4-ジメチルアミノピリジン、ジアザビシクロウンデセン等が好ましく、さらに好ましくはトリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン等である。

これらの塩基触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

塩基触媒のジ(スルホニルハライド)化合物(2a)に対するモル比は、通常、2.0~10.0、好ましくは2.5~6.0、さらに好ましくは3.0~5.0である。

反応温度は、通常、0~80℃、好ましくは5~30℃であり、反応時間は、通常、5分~6時間、好ましくは10分~2時間である。

【0095】

さらに、ジスルホン酸オニウム塩化合物(1)およびジ(スルホニルオキシイミド)化合物(2)以外の酸発生剤(1)としては、例えば、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、ジスルホニルジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物等を挙げることができる。

以下、これらの化合物について説明する。

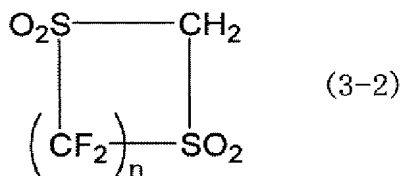
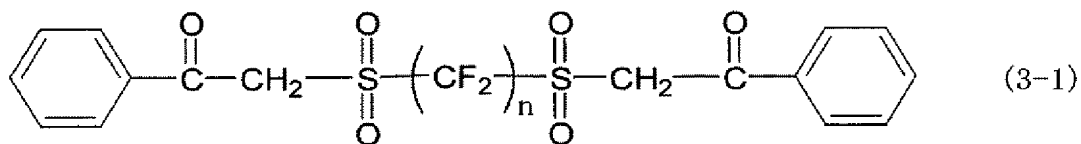
【0096】

前記スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンや、これらの $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

スルホン化合物としては、より具体的には、例えば、下記一般式(3-1)または一般式(3-2)で表される化合物等を挙げることができる。

【0097】

【化69】



〔一般式(3-1)および一般式(3-2)において、nは一般式(1)におけるnと同義である。〕

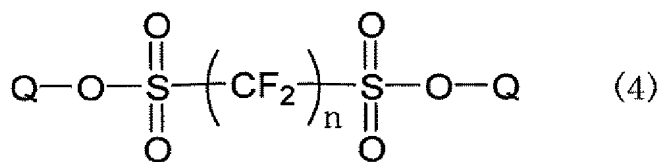
【0098】

前記スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

スルホン酸エステルとしては、より具体的には、例えば、下記一般式(4)で表される化合物等を挙げることができる。

【0099】

【化70】



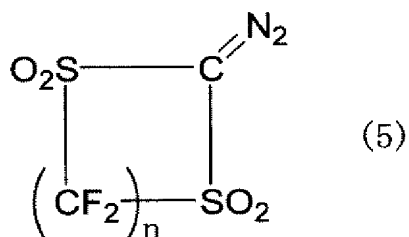
〔一般式(4)において、nは一般式(1)におけるnと同義であり、各Qは相互に独立にα-メチロールベンゾイン等に由来する1価の有機基を示す。〕

【0100】

前記ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、下記一般式(5)で表される化合物を挙げることができる。

【0101】

【化71】



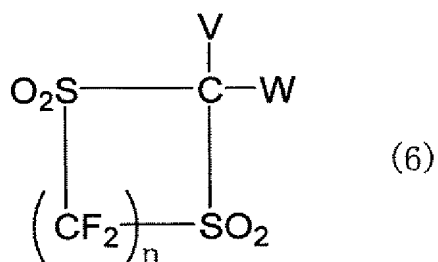
〔一般式(5)において、nは一般式(1)におけるnと同義である。〕

【0102】

前記ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記一般式(6)で表される化合物等を挙げることができる。

【0103】

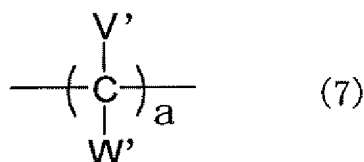
【化72】



〔一般式(6)において、 $n$ は一般式(1)における $n$ と同義であり、 $V$ および $W$ は相互に独立にアリール基、水素原子、直鎖状もしくは分岐状の1価の脂肪族炭化水素基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、かつ $V$ および $W$ の少なくとも一方がアリール基であるか、あるいは $V$ と $W$ が相互に連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する単環または多環を形成しているか、あるいは $V$ と $W$ が相互に連結して下記式(7)で表される基

【0104】

【化73】



【0105】

(式中、 $V'$  および $W'$  は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、あるいは同一のもしくは異なる炭素原子に結合した $V'$  と $W'$  が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、複数存在する $V'$  および複数存在する $W'$  はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $a$ は2～10の整数である。)

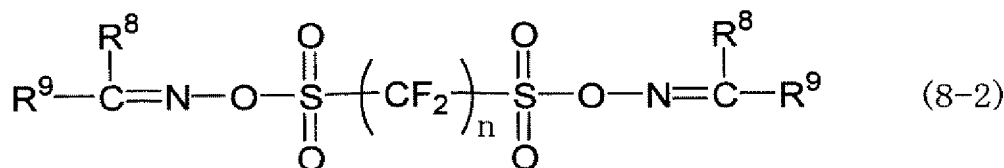
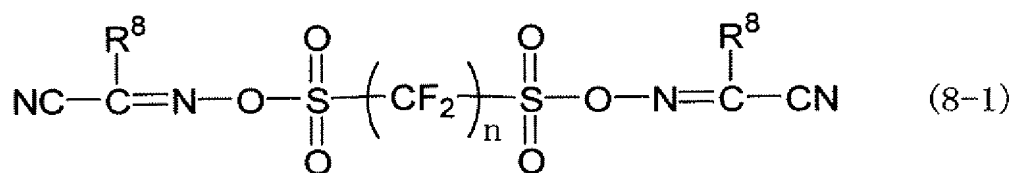
を形成している。]

【0106】

前記オキシムスルホネート化合物としては、例えば、一般式(8-1)または一般式(8-2)で表される化合物等を挙げることができる。

【0107】

【化74】



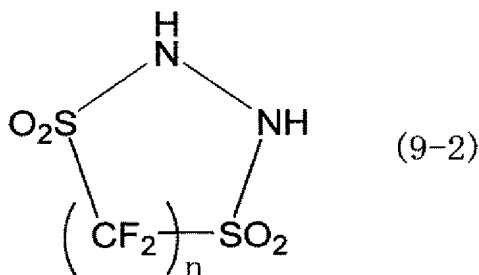
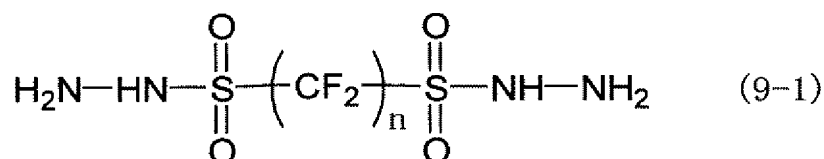
〔一般式(8-1)および一般式(8-2)において、 $n$ は一般式(1)における $n$ と同義であり、 $R^8$  および $R^9$  は相互に独立に1価の有機基を示し、各式中に複数存在する $R^8$  および複数存在する $R^9$  はそれぞれ相互に同一でも異なってもよい。]

【0108】

前記ヒドラジンスルホネート化合物としては、例えば、一般式(9-1)または一般式(9-2)で表される化合物等を挙げることができる。

【 0 1 0 9 】

【化 7 5】



〔一般式 ( 9 - 1 ) および一般式 ( 9 - 2 ) において、 $n$  は一般式 ( I ) における  $n$  と同義である。〕

【 0 1 1 0 】

ポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物

— ( A ) 成分 —

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物における ( A ) 成分は、酸発生剤 ( I ) を必須成分とする感放射線性酸発生剤からなる。

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物において、酸発生剤 ( I ) は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物において、酸発生剤 ( I ) の使用量は、酸発生剤 ( I ) や場合により使用される下記他の酸発生剤の種類によっても異なるが、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂 1 0 0 重量部に対して、通常、0 . 1 ~ 2 0 重量部、好ましくは 0 . 1 ~ 1 5 重量部、さらに好ましくは 0 . 2 ~ 1 2 重量部である。この場合、酸発生剤 ( I ) の使用量が 0 . 1 重量部未満では、本発明の所期の効果が十分発現され難くなるおそれがあり、一方 2 0 重量部を超えると、放射線に対する透明性、パターン形状、耐熱性等が低下するおそれがある。

【 0 1 1 1 】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物には、酸発生剤 ( I ) 以外の感放射線性酸発生剤 ( 以下、「他の酸発生剤」という。 ) を 1 種以上併用することができる。

他の酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物等を挙げることができる。

【 0 1 1 2 】

前記オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩 ( 但し、テトラヒドロチオフェニウム塩を含む。 ) 、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ビリジニウム塩等を挙げることができる。

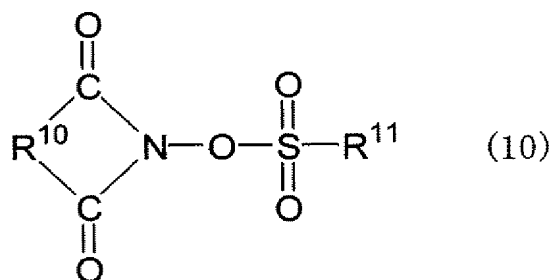
また、前記スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンや、これらの  $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

また、前記スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

また、前記スルホンイミド化合物としては、例えば、下記一般式 ( 1 0 ) で表される化合物を挙げることができる。

【 0 1 1 3 】

【 化 7 6 】



〔一般式(10)において、 $\text{R}^{10}$ は2価の有機基を示し、 $\text{R}^{11}$ は1価の有機基を示す。〕

【 0 1 1 4 】

一般式(10)において、 $\text{R}^{10}$ としては、例えば、メチレン基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、炭素数7～20のアラルキレン基、ジフルオロメチレン基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基、ノルボルナン骨格を有する2価の基や、これらの基を炭素数6以上のアリール基や炭素数1以上のアルコキシル基で置換基した基等を挙げることができる。

【 0 1 1 5 】

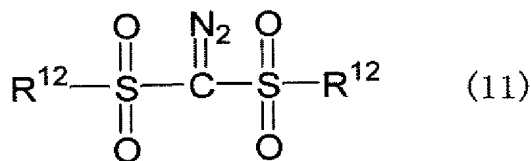
また、 $\text{R}^{11}$ としては、例えば、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキル基、炭素数3～10のパーフルオロシクロアルキル基、ビシクロ環を有する炭素数7～15の1価の炭化水素基、炭素数6～12のアリール基等を挙げることができる。

【 0 1 1 6 】

また、前記ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記一般式(11)で表される化合物を挙げることができる。

【 0 1 1 7 】

【 化 7 7 】



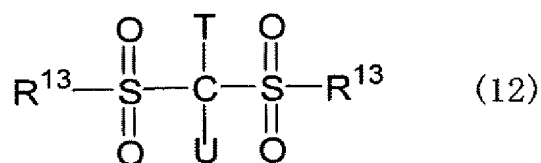
〔一般式(11)において、各 $\text{R}^{12}$ は相互に独立に直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換シクロアルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。〕

【 0 1 1 8 】

また、前記ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記一般式(12)で表される化合物を挙げることができる。

【 0 1 1 9 】

【 化 7 8 】

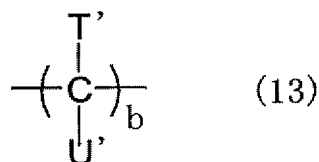


## 【 0 1 2 0 】

〔一般式(12)において、各 $\text{R}^{13}$ は相互に独立に直鎖状もしくは分岐状の1価の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、TおよびUは相互に独立にアリール基、水素原子、直鎖状もしくは分岐状の1価の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、かつTおよびUの少なくとも一方がアリール基であるか、あるいはTとUが相互に連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する単環もしくは多環を形成しているか、あるいはTとUが相互に連結して下記式(13)で表される基

## 【 0 1 2 1 】

## 【化79】



## 【 0 1 2 2 】

〔但し、 $\text{T}'$  及び $\text{U}'$  は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、あるいは同一のもしくは異なる炭素原子に結合した $\text{T}'$  と $\text{U}'$  が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、複数存在する $\text{T}'$  および複数存在する $\text{U}'$  はそれぞれ相互に同一でも異なってもよく、 $b$ は2～10の整数である。〕

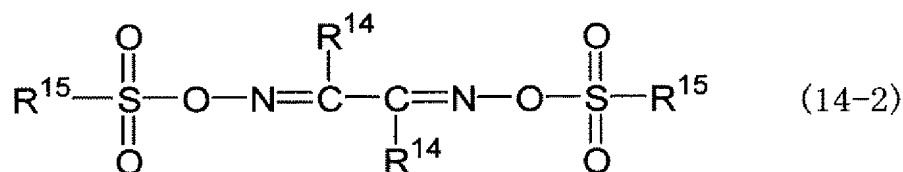
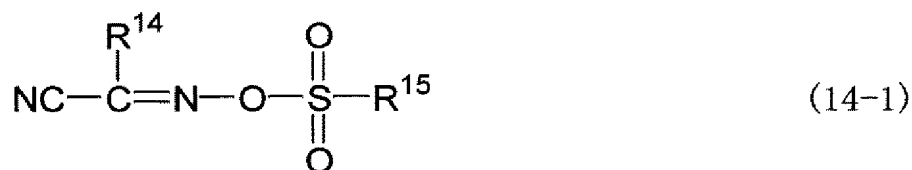
を形成している。〕

## 【 0 1 2 3 】

また、オキシムスルホネート化合物としては、例えば、下記一般式(14-1)または一般式(14-2)で表される化合物等を挙げることができる。

## 【 0 1 2 4 】

## 【化80】



〔一般式(14-1)および一般式(14-2)において、 $\text{R}^{14}$  および $\text{R}^{15}$  は相互に独立に1価の有機基を示し、一般式(14-2)中に複数存在する $\text{R}^{14}$  および複数存在する $\text{R}^{15}$  はそれぞれ相互に同一でも異なってもよい。〕

## 【 0 1 2 5 】

一般式(14-1)および一般式(14-2)において、 $\text{R}^{14}$  の具体例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、フェニル基、 $p$ -トリル基等を挙げることができる。

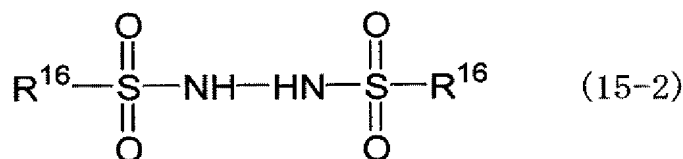
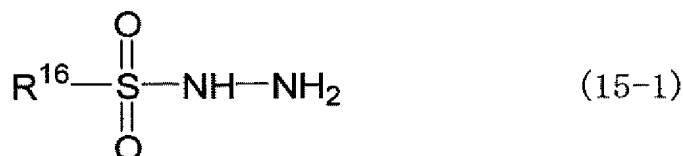
また、 $R^{15}$  の具体例としては、フェニル基、p-トリル基、1-ナフチル基等を挙げることができる。

【0126】

また、ヒドラジンスルホネート化合物としては、例えば、下記一般式(15-1)または一般式(15-2)で表される化合物等を挙げることができる。

【0127】

【化81】



〔一般式(15-1)および一般式(15-2)において、 $R^{16}$  は1価の有機基を示し、一般式(15-2)中に複数存在する $R^{16}$  は相互に同一でも異なってもよい。〕

【0128】

一般式(15-1)および一般式(15-2)において、 $R^{16}$  の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、p-トリル基、トリフルオロメチル基、ノナフルオロ-n-ブチル基等を挙げることができる。

【0129】

これらの他の酸発生剤のうち、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物およびジアゾメタン化合物の群の1種または2種以上が好ましい。

特に好ましい他の酸発生剤としては、例えば、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-(5-メープトキシカルボニルオキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-(6-メープトキシカルボニルオキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム1,1-ジフルオロ-2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)エタンスルホネート、ビス(4-メープチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-メープチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-メープチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4-メープチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-メープチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-メープチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-メープチルフェニル)ヨードニウム2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-メープチルフェニル)ヨードニウム1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、ビス(4-メープチルフェニル)ヨードニウム1,1-ジフルオロ-2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)エタンスルホネート、

## 【0130】

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(5-メーブトキシカルボニルオキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(6-メーブトキシカルボニルオキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(5-ビバロイルオキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(6-ビバロイルオキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(5-ヒドロキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(6-ヒドロキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、

## 【0131】

トリフェニルスルホニウム2-(5-メタンスルホニルオキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(6-メタンスルホニルオキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(5-i-プロパンスルホニルオキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(6-i-プロパンスルホニルオキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(5-n-ヘキサンスルホニルオキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(6-n-ヘキサンスルホニルオキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(5-オキソビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(6-オキソビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム1, 1-ジフルオロ-2-(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)エタンスルホネート、

## 【0132】

1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム2-(5-メーブトキシカルボニルオキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム2-(6-メーブトキシカルボニルオキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム1, 1-ジフルオロ-2-(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)エタンスルホネート、

## 【0133】

N-(トリフルオロメタンスルホンルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホンルオキシ)スクシンイミド、N-[(5-メチル-5-カルボキシメチルビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)スルホンルオキシ]スクシンイミド、N-(トリフルオロメタンスルホンルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホンルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-[1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホンルオキシ]ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホンルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-[2-(5-オキソビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホンルオキシ]ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-[2-(6-オキソビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホンルオキシ]ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-[1,1-ジフルオロ-2-(ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)エタンスルホンルオキシ]ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、ビス(シクロヘキサンスルホンル)ジアゾメタン、ビス(ト-ブチルスルホンル)ジアゾメタン、ビス(1,4-ジオキサスピロ[4.5]デカン-7-スルホンル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

## 【0134】

他の酸発生剤の使用割合は、他の酸発生剤の種類に応じて適宜選定することができるが、酸発生剤(1)と他の酸発生剤との合計100重量部に対して、通常、95重量部以下、好ましくは90重量部以下、さらに好ましくは80重量部以下である。この場合、他の酸発生剤の使用割合が95重量部を超えると、本発明の所期の効果が損なわれるおそれがある。

## 【0135】

—(B)成分—

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物における(B)成分は、酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ易溶性となる樹脂(以下、「酸解離性基含有樹脂(B)」という。)からなる。

ここでいう「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂(B)を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに酸解離性基含有樹脂(B)のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

## 【0136】

酸解離性基含有樹脂(B)における酸解離性基とは、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基等の酸性官能基中の水素原子を置換した基であり、酸の存在下で解離する基を意味する。

このような酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。

## 【0137】

前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、(2-メトキシエトキシ)メチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、4-ブロモフェナシル基、4-メトキシフェナシル基、4-メチルチオフェナシル基、 $\alpha$ -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、4-ブロモベンジル基、4-ニトロベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-メチルチオベンジル基、4-

ーエトキシベンジル基、4-エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、i-プロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

【0138】

また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルオキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-プロポキシカルボニルエチル基、1-i-プロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

【0139】

また、前記1-置換n-プロピル基としては、例えば、1-メトキシ-n-プロピル基、1-エトキシ-n-プロピル基等を挙げることができる。

また、前記1-分岐アルキル基としては、例えば、i-プロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。

また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0140】

また、前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、パレリル基、ヒバロイル基、イソパレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンスルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

【0141】

また、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基等を挙げることができる。

【0142】

これらの酸解離性基のうち、ベンジル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、t-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基等が好ましい。

酸解離性基含有樹脂(B)において、酸解離性基は1種以上存在することができる。

【0143】

酸解離性基含有樹脂(B)中の酸解離性基の導入率(酸解離性基含有樹脂(B)中の酸性

官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合)は、酸解離性基や該基が導入される樹脂の種類により適宜選定することができるが、好ましくは5～100%、さらに好ましくは10～100%である。

また、酸解離性基含有樹脂(B)の構造は、前述した性状を有する限り特に限定はなく、種々の構造とすることができるが、特に、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の一部または全部を酸解離性基で置換した樹脂、4-ヒドロキシスチレンおよび/または4-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸との共重合体中のフェノール性水酸基の水素原子および/またはカルボキシル基の水素原子の一部または全部を酸解離性基で置換した樹脂等が好ましい。

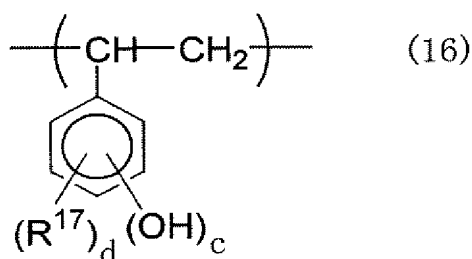
#### 【0144】

また、酸解離性基含有樹脂(B)の構造は、使用する放射線の種類に応じて種々選定することができる。

例えば、KrFエキシマレーザーを用いるポジ型感放射線性樹脂組成物に特に好適な酸解離性基含有樹脂(B)としては、例えば、下記一般式(16)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(16)」という。)と繰返し単位(16)中のフェノール性水酸基を酸解離性基で保護した繰返し単位とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂(以下、「樹脂(B1)」という。)が好ましい。なお、樹脂(B1)は、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、電子線等の他の放射線を使用するポジ型感放射線性樹脂組成物にも好適に使用することができる。

#### 【0145】

#### 【化82】



〔一般式(16)において、R<sup>17</sup>は水素原子または1価の有機基を示し、複数存在するR<sup>17</sup>は相互に同一でも異なってもよく、cおよびdはそれぞれ1～3の整数である。〕

#### 【0146】

繰返し単位(16)としては、特に、4-ヒドロキシスチレンの非芳香族二重結合が開裂した単位が好ましい。

また、樹脂(B1)は、さらに他の繰返し単位を含んでいてもよい。

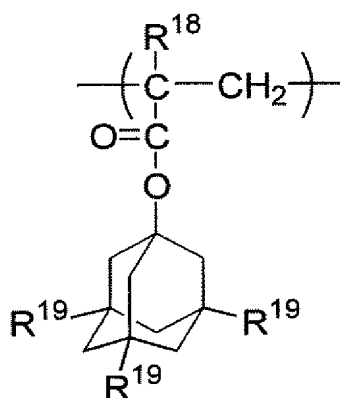
前記他の繰返し単位としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のビニル芳香族化合物；(メタ)アクリル酸 $\alpha$ -ブチル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸2-メチルアダマンチル等の(メタ)アクリル酸エステル類の重合性不飽和結合が開裂した単位等を挙げることができる。

#### 【0147】

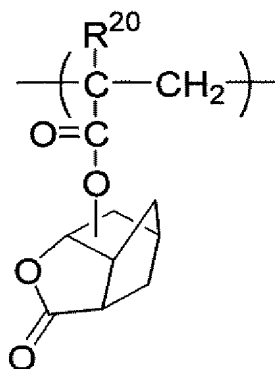
また、ArFエキシマレーザーを用いるポジ型感放射線性樹脂組成物に特に好適な酸解離性基含有樹脂(B)としては、例えば、下記一般式(17)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(17)」という。)および/または下記一般式(18)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(18)」という。)と、下記一般式(19)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(19)」という。)とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂(以下、「樹脂(B2)」という。)が好ましい。なお、樹脂(B2)は、KrFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、電子線等の他の放射線を用いるポジ型感放射線性樹脂組成物にも好適に使用することができる。

#### 【0148】

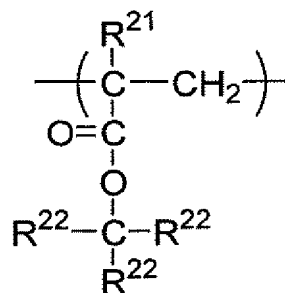
#### 【化83】



(17)



(18)



(19)

## 【0149】

〔一般式(17)、一般式(18)および一般式(19)において、 $R^{18}$ 、 $R^{20}$ および $R^{21}$ は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、一般式(17)において、各 $R^{19}$ は相互に独立に水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基または $-COOR^{23}$ (但し、 $R^{23}$ は水素原子、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数3~20のシクロアルキル基を示す。)を示し、一般式(19)において、各 $R^{22}$ は相互に独立に炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、かつ $R^{22}$ の少なくとも1つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つの $R^{22}$ が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの $R^{22}$ が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す。〕

## 【0150】

好ましい繰返し単位(17)としては、例えば、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸3, 5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸3-シアノアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸3, 5-ジカルボキシアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシ-5-ヒドロキシアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸3-メトキシカルボニル-5-ヒドロキシアダマンタン-1-イル等を挙げることができる。

## 【0151】

また、好ましい繰返し単位(19)としては、例えば、(メタ)アクリル酸1-メチルシクロペンチル、(メタ)アクリル酸1-エチルシクロペンチル、(メタ)アクリル酸1-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸1-エチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル、(メタ)アクリル酸2-エチルアダマンタン-2-イル、(メタ)アクリル酸2-n-プロピルアダマンタン-2-イル、(メタ)アクリル酸2-i-プロピルアダマンタン-2-イル、(メタ)アクリル酸1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル等を挙げることができる。

## 【0152】

樹脂(B2)は、さらに他の繰返し単位を有することもできる。

前記他の繰返し単位を与える単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸7-オキソ-6-オキサビシクロ[3. 2. 1]オクタン-4-イル、(メタ)アクリル酸2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル、(メタ)アクリル酸4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル、(メタ)アクリル酸5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ)アクリル酸2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ)アクリル酸(5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(3, 3-ジメチル

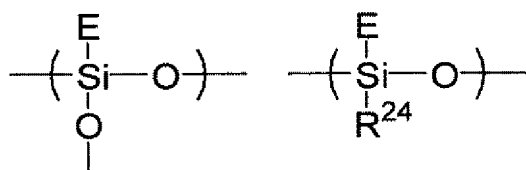
ル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル等の(メタ)アクリル酸エステル類;(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物;無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和ポリカルボン酸無水物;ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンまたはその誘導体;テトラシクロ[6.2.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカ-3-エンまたはその誘導体等の単官能性単量体や、メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,2-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート等の多官能性単量体を挙げることができる。

#### 【0153】

さらに、F<sub>2</sub> エキシマレーザを用いるポジ型感放射線性樹脂組成物に特に好適に用いられる酸解離性基含有樹脂(B)としては、下記一般式(20)で表される構造単位(以下、「構造単位(20)」という。)および/または下記一般式(21)で表される構造単位(以下、「構造単位(21)」という。)を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性のポリシロキサン(以下、「樹脂(B3)」という。)が好ましい。なお、樹脂(B3)は、KrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザ、電子線等の他の放射線を用いるポジ型感放射線性樹脂組成物にも好適に使用することができる。

#### 【0154】

#### 【化84】



(20)

(21)

〔一般式(20)および一般式(21)において、各Eは相互に独立に酸解離性基を有する1価の有機基を示し、R<sup>24</sup>は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示す。〕

#### 【0155】

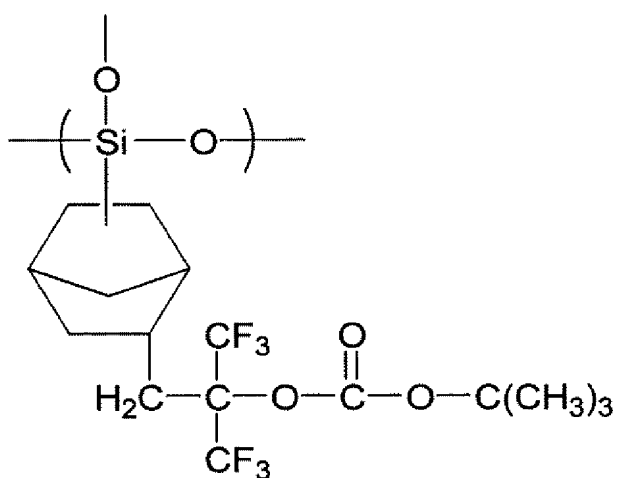
一般式(20)および一般式(21)におけるEとしては、シクロアルキル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基等の脂環式炭化水素基に酸解離性基を有する基や、ハロゲン化芳香族炭化水素基に酸解離性基を有する基等が好ましい。

#### 【0156】

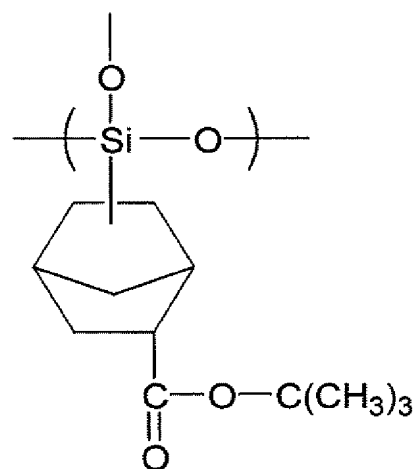
樹脂(B3)における特に好ましい構造単位(20)としては、下記式(20-1)~(20-4)で表される構造単位等を挙げるができる。

#### 【0157】

#### 【化85】



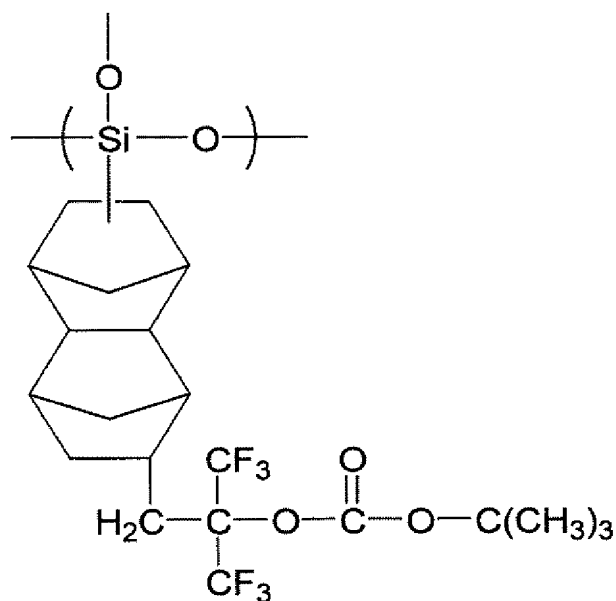
(20-1)



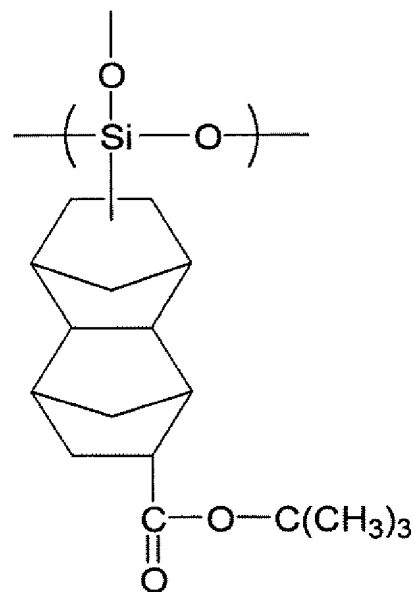
(20-2)

【0158】

【化86】



(20-3)



(20-4)

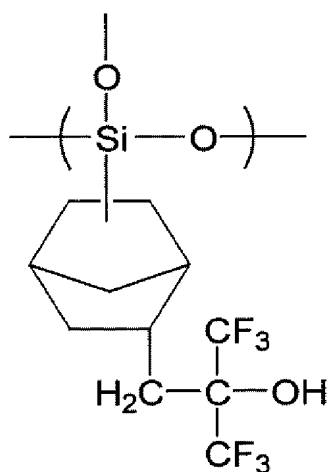
【0159】

樹脂(B3)は、前記以外の構造単位(以下、「他の構造単位」という。)を1種以上有することができる。

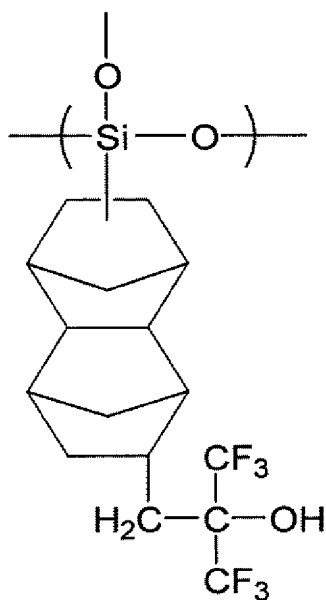
好ましい他の構造単位としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類が加水分解・縮合した構造単位;下記式(22-1)～(22-4)で表される構造単位等を挙げることができる。

【0160】

【化87】



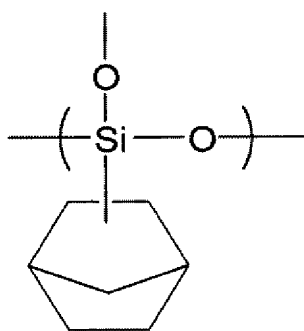
(22-1)



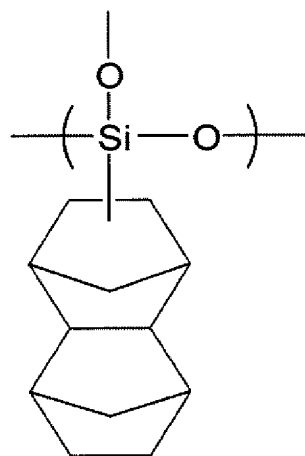
(22-2)

【0161】

【化88】



(22-3)



(22-4)

【0162】

樹脂（B3）は、酸解離性基を有する1種以上のシラン化合物を（共）重縮合させるか、予め合成した有機ポリシロキサンに1種以上の酸解離性基を導入することにより製造することができる。

酸解離性基を有するシラン化合物を（共）重縮合させる場合には、触媒として酸性触媒を用いることが好ましく、特に、シラン化合物を酸性触媒の存在下で重縮合させたのち、塩基性触媒を加えてさらに反応させることが好ましい。

【0163】

前記酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、ホウ酸、リン酸、四塩化チタン、塩化亜鉛、塩化アルミニウム等の無機酸類；ギ酸、酢酸、n-プロピオン酸、酪酸、吉草酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、フタル酸、テレフタル酸、無水酢酸、無水マレイン酸、クエン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸類を挙げることができる。

これらの酸性触媒のうち、塩酸、硫酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、無水酢酸、無水マレイン酸等が好ましい。

【0164】

また、前記塩基性触媒としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基類；トリエチルアミン、トリー n-プロピルアミン、トリー n-ブチルアミン、ピリジン等の有機塩基類を挙げることができる。

【0165】

酸解離性基含有樹脂 (B) が重合性不飽和単量体の重合によりあるいは該重合を経て製造される場合、当該樹脂は、重合性不飽和結合を2つ以上有する多官能性単量体由来する単位および／またはアセタール性架橋基によって分岐構造を導入することができる。このような分岐構造を導入することにより、酸解離性基含有樹脂 (B) の耐熱性を向上させることができる。

この場合、酸解離性基含有樹脂 (B) 中の分岐構造の導入率は、該分岐構造やそれが導入される樹脂の種類により適宜選定することができるが、全繰返し単位に対して10モル％以下であることが好ましい。

【0166】

酸解離性基含有樹脂 (B) の分子量については特に限定はなく、適宜選定することができるが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定したポリスチレン換算分子量 (以下、「Mw」という。) は、通常、1,000～500,000、好ましくは2,000～400,000、さらに好ましくは3,000～300,000である。

また、分岐構造をもたない酸解離性基含有樹脂 (B) のMwは、好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000であり、分岐構造を有する酸解離性基含有樹脂 (B) のMwは、好ましくは5,000～500,000、さらに好ましくは8,000～300,000である。このような範囲のMwを有する酸解離性基含有樹脂 (B) を用いることにより、得られるレジストがアルカリ現像性に優れるものとなる。

【0167】

また、酸解離性基含有樹脂 (B) のMwとGPCで測定したポリスチレン換算数平均分子量 (以下、「Mn」という。) との比 (Mw/Mn) についても特に限定はなく、適宜選定することができるが、通常、1～10、好ましくは1～8、さらに好ましくは1～5である。このような範囲のMw/Mnを有する酸解離性基含有樹脂 (B) を用いることにより、得られるレジストが解像性能に優れるものとなる。

本発明のボジ型感放射線性樹脂組成物において、前記酸解離性基含有樹脂 (B) は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0168】

酸解離性基含有樹脂 (B) の製造方法については特に限定はないが、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基に1種以上の酸解離性基を導入する方法；酸解離性基を有する1種以上の重合性不飽和単量体を、場合により1種以上の他の重合性不飽和単量体と共に、重合する方法；酸解離性基を有する1種以上の重縮合性成分を、場合により他の重縮合性成分と共に、重縮合する方法等によって製造することができる。

【0169】

前記アルカリ可溶性樹脂を製造する際の重合性不飽和単量体の重合および前記酸解離性基を有する重合性不飽和単量体の重合は、使用される重合性不飽和単量体や反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合形態で実施することができる。また、前記酸解離性基を有する重縮合性成分の重縮合は、好ましくは酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で実施することができる。

## 【0170】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物において、感放射線性酸発生剤の使用量は、レジストの所望の特性に応じて種々の選定とすることができるが、酸解離性基含有樹脂(B) 100重量部に対して、好ましくは0.001~70重量部、さらに好ましくは0.01~50重量部、特に好ましくは0.1~20質量部である。この場合、感放射線性酸発生剤の使用量を0.001重量部以上とすることにより、感度および解像度の低下を抑制でき、また70質量部以下とすることにより、レジストの塗布性やパターン形状の低下を抑制することができる。

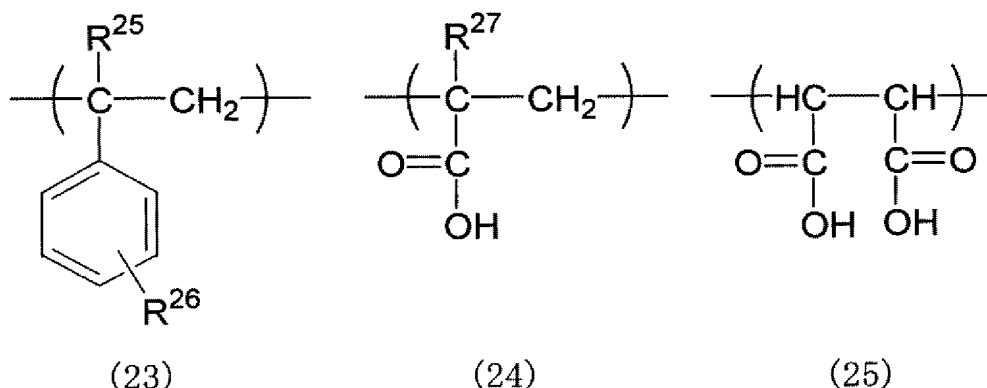
## 【0171】

—(C)成分—

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物における(C)成分は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えば、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基、カルボキシル基等の酸素含有官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶なアルカリ可溶性樹脂からなる。このようなアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、下記一般式(23)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(23)」という。)、下記一般式(24)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(24)」という。))および下記一般式(25)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(25)」という。))の群から選ばれる少なくとも1種を有する付加重合系樹脂等を挙げることができる。

## 【0172】

【化89】



〔一般式(23)および一般式(24)において、 $\text{R}^{25}$  および  $\text{R}^{27}$  は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^{26}$  はヒドロキシル基、カルボキシル基、 $-\text{R}^{28}\text{COOH}$ 、 $-\text{OR}^{28}\text{COOH}$ 、 $-\text{OCOR}^{28}\text{COOH}$ または $-\text{COOR}^{28}\text{COOH}$ (但し、各 $\text{R}^{28}$ は相互に独立に $-(\text{CH}_2)_e$ 。  $-$ を示し、 $e$ は1~4の整数である。)

## 【0173】

アルカリ可溶性樹脂は、繰返し単位(23)、繰返し単位(24)あるいは繰返し単位(25)のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位を1種以上さらに有することもできる。前記他の繰返し単位としては、例えば、前述した樹脂(B1)における他の繰返し単位と同様の単位等を挙げることができる。

## 【0174】

アルカリ可溶性樹脂中の繰返し単位(23)、繰返し単位(24)および繰返し単位(25)の合計含有率は、場合により含有される他の繰返し単位の種類により一概に規定できないが、好ましくは10~100モル%、さらに好ましくは20~100モル%である。

アルカリ可溶性樹脂は、繰返し単位(23)のような炭素-炭素不飽和結合を有する繰返し単位を有する場合、水素添加物として用いることもできる。この場合の水素添加率

は、該当する繰返し単位中に含まれる炭素-炭素不飽和結合の、通常、70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下である。この場合、水素添加率が70%を超えると、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像性が低下するおそれがある。

#### 【0175】

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂としては、特に、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)、4-ヒドロキシスチレン/4-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、4-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体等を主成分とする樹脂が好ましい。

アルカリ可溶性樹脂のMwは、ネガ型感放射線性樹脂組成物の所望の特性に応じて変わるが、通常、1,000~150,000、好ましくは3,000~100,000である。

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0176】

—(D)成分—

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物における(D)成分は、酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物(以下、「架橋剤」という。)からなる。

架橋剤としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂との架橋反応性を有する官能基(以下、「架橋性官能基」という。)を1種以上有する化合物を挙げることができる。

#### 【0177】

前記架橋性官能基としては、例えば、グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基、(ジメチルアミノ)メチル基、(ジエチルアミノ)メチル基、(ジメチロールアミノ)メチル基、(ジエチロールアミノ)メチル基、モルホリノメチル基等を挙げることができる。

#### 【0178】

架橋剤としては、例えば、ビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ(ヒドロキシスチレン)系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン樹脂、カルボキシメチル基含有尿素樹脂、カルボキシメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等を挙げることができる。

#### 【0179】

これらの架橋剤のうち、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物およびアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましく、さらに好ましくはメトキシメチル基含有メラミン化合物(例えばヘキサメトキシメチルメラミン等)、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物等である。メトキシメチル基含有メラミン化合物は、CYMEL300、同301、同303、同305(以上、三井サイアナミッド(株)製)等の商品名で、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物はCYMEL1174(三井サイアナミッド(株)製)等の商品名で、またメトキシメチル基含有ウレア化合物は、MX290(三和ケミカル(株)製)等の商品名で、それぞれ市販されている。

#### 【0180】

また、架橋剤として、前記アルカリ可溶性樹脂中の酸素含有官能基の水素原子を前記架橋

性官能基で置換して、架橋剤としての性質を付与した樹脂も好適に使用することができる。その場合の架橋性官能基の導入率は、架橋性官能基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、アルカリ可溶性樹脂中の全酸素含有官能基に対して、通常、5～60モル%、好ましくは10～50モル%、さらに好ましくは15～40モル%である。この場合、架橋性官能基の導入率が5モル%未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方60モル%を超えると、アルカリ現像性が低下する傾向がある。

#### 【0181】

本発明における架橋剤としては、特に、メトキシメチル基含有化合物、より具体的には、ジメトキシメチルウレア、テトラメトキシメチルグリコールウリル等が好ましい。

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物において、架橋剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0182】

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物において、感放射線性酸発生剤の使用量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01～70重量部、さらに好ましくは0.1～50重量部、特に好ましくは0.5～20重量部である。この場合、感放射線性酸発生剤の使用量が0.01重量部未満では、感度や解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。

また、架橋剤の使用量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、好ましくは5～95重量部、さらに好ましくは15～85重量部、特に好ましくは20～75重量部である。この場合、架橋剤の使用量が5重量部未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方95重量部を超えると、アルカリ現像性が低下する傾向がある。

#### 【0183】

—他の添加剤—

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物には、露光により感放射線性酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を配合することにより、感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性を向上させることができるとともに、解像度をさらに向上させ、また露光から現像処理までの引き置き時間（PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、その結果、プロセス安定性に極めて優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

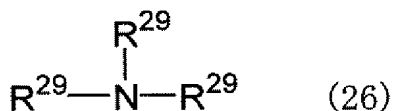
#### 【0184】

このような酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

前記含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式（26）で表される化合物（以下、「含窒素化合物（α）」という。）、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物（以下、「含窒素化合物（β）」という。）、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体（以下、「含窒素化合物（γ）」という。）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環式化合物等を挙げることができる。

#### 【0185】

##### 【化90】



〔一般式（26）において、各R<sup>29</sup>は相互に独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、これらの各基は置換されてもよい。〕

## 【0186】

一般式(26)において、 $R^{29}$ の置換されてもよいアルキル基としては、例えば、炭素数が1～15、好ましくは1～10のもの、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基等を挙げることができる。

## 【0187】

また、 $R^{29}$ の置換されてもよいアリール基としては、例えば、炭素数6～12のもの、具体的には、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、クメニル基、1-ナフチル基等を挙げることができる。

さらに、 $R^{29}$ の置換されてもよい前記アラルキル基としては、例えば、炭素数7～19、好ましくは7～13のもの、具体的には、ベンジル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基等を挙げることができる。

## 【0188】

含窒素化合物( $\alpha$ )としては、例えば、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-*n*-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*,*N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げることができる。

## 【0189】

含窒素化合物( $\beta$ )としては、例えば、エチレンジアミン、*N*,*N*,*N*' , *N*'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、*N*,*N*,*N*' , *N*'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、*N*,*N*,*N*' , *N*'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。

含窒素化合物( $\gamma$ )としては、例えば、ポリエチレンジイミン、ポリアリルアミン、*N*-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

## 【0190】

前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N*,*N*-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*,*N*-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、*N*-メチルピロリドン等を挙げることができる。

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリ-*n*-ブチルチオウレア等を挙げることができる。

## 【0191】

前記含窒素複素環式化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、1-ピペリジンエタノール、2-ピペリジンエタノール、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビスクロ〔2, 2, 2〕オクタン等を挙げることができる。

## 【0192】

また、前記含窒素有機化合物として、酸解離性基を有する化合物を用いることもできる。前記酸解離性基を有する含窒素有機化合物としては、例えば、N-( $\epsilon$ -トブトキシカルボニル)ピペリジン、N-( $\epsilon$ -トブトキシカルボニル)イミダゾール、N-( $\epsilon$ -トブトキシカルボニル)ベンズイミダゾール、N-( $\epsilon$ -トブトキシカルボニル)-2-フェニルベンズイミダゾール、N-( $\epsilon$ -トブトキシカルボニル)ジ-n-オクチルアミン、N-( $\epsilon$ -トブトキシカルボニル)ジエタノールアミン、N-( $\epsilon$ -トブトキシカルボニル)ジシクロヘキシルアミン、N-( $\epsilon$ -トブトキシカルボニル)ジフェニルアミン等を挙げることができる。

## 【0193】

これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物( $\alpha$ )、含窒素化合物( $\beta$ )、含窒素複素環式化合物、酸解離性基を有する含窒素有機化合物等が好ましい。

前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

## 【0194】

酸拡散制御剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂(B)またはアルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、好ましくは15質量部以下、さらに好ましくは0.001~10質量部、特に好ましくは0.005~5質量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量を0.001質量部以上とすることにより、プロセス条件によるパターン形状や寸法忠実度の低下を抑制でき、また15質量部以下とすることにより、レジストとしての感度やアルカリ現像性をさらに向上させることができる。

## 【0195】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物には、酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解性が高くなる性質を有する溶解制御剤を配合することもできる。

このような溶解制御剤としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基等の酸性官能基を有する化合物や、該化合物中の酸性官能基の水素原子を酸解離性基で置換した化合物等を挙げることができる。

溶解制御剤は低分子化合物でも高分子化合物でもよく、ネガ型感放射線性樹脂組成物における高分子溶解制御剤としては、例えば、ポジ型感放射線性樹脂組成物における酸解離性基含有樹脂(B)を使用することができる。

前記溶解制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

溶解制御剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは20重量部以下である。

## 【0196】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物には、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することもできる。

このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系又は両性の界面活

性剤のいずれでも使用することができるが、好ましくはノニオン系界面活性剤である。  
前記ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類のほか、以下商品名で、「KP」（信越化学工業（株）製）、「ポリフロー」（共栄社化学（株）製）、「エフトップ」（ジェムコ製）、「メガファック」（大日本インキ化学工業（株）製）、「フロラード」（住友スリーエム製）、「アサヒガード」および「サーフロン」（旭硝子（株）製）等の各シリーズ等を挙げることができる。

前記界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下、好ましくは1.5重量部以下である。

#### 【0197】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物には、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを感放射線性酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を有し、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させることができる増感剤を配合することもできる。

このような増感剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。

これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

増感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

#### 【0198】

さらに、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて、前記以外の添加剤、例えば、染料、顔料、接着助剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を配合することもできる。この場合、染料や顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、また接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

#### 【0199】

##### 組成物溶液の調製

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物は、通常、使用時に各成分を溶剤に溶解して均一溶液とし、その後必要に応じて、例えば孔径0.2 $\mu$ m程度のフィルター等でろ過することにより、組成物溶液として調製される。

#### 【0200】

前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、（ハロゲン化）炭化水素類等を挙げることができ、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、非環式もしくは環式のケトン類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、アセト酢酸エステル類、プロピオン酸エステル類、乳酸エステル類、他の置換プロピオン酸エステル類、（置換）酪酸エステル類、ビルビン酸エステル類、N,N-ジアルキルホルムアミド類、N,N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、（ハロゲン化）脂肪族炭化水素類、（ハロゲン化）芳香族炭化水素類等を挙げることができる。

#### 【0201】

前記溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリ

コールモノ $n$ -ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ $n$ -プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ $n$ -ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $n$ -プロピルエーテルアセテート、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸 $n$ -プロピル、酢酸 $n$ -ブチル、イソプロベニルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、ヒドロキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、イソプロベニルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 $n$ -プロピル、乳酸 $i$ -プロピル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、トルエン、キシレン等を挙げることができる。

#### 【0202】

これらの溶剤のうち、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、非環式もしくは環式のケトン類、乳酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類等が、塗布時に良好な膜面内均一性を確保することができる点で好ましい。

前記溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0203】

また必要に応じて、前記溶剤と共に、他の溶剤、例えば、ベンジルエチルエーテル、ジ $n$ -ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤等を使用することができる。

これらの他の溶剤のうち、 $\gamma$ -ブチロラクトンが好ましい。

前記他の溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

他の溶剤の使用割合は、全溶剤に対して、通常、50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。

#### 【0204】

溶剤の合計使用量は、組成物溶液の全固形分濃度が、通常、5～50重量%、好ましくは10～50重量%、さらに好ましくは10～40重量%、特に好ましくは10～30重量%、就中10～25重量%となる量である。溶液の全固形分濃度をこの範囲とすることにより、塗布時に良好な膜面内均一性を確保することができる。

#### 【0205】

##### レジストパターン形成

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前記のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成する。その後、場合により予め加熱処理（以下、「PB」という。）を行ったのち、所定のマスクパターンを介して、該レジスト被膜に露光する。

露光の際に使用することができる放射線としては、使用される感放射線性酸発生剤の種類に応じて、水銀灯の輝線スペクトル（波長254nm）、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長157nm）、EUV（波長13nm等）等の遠紫外線や、シンクロトロン放射線等

のX線、電子線等の荷電粒子線等を挙げることができ、好ましくは遠紫外線および荷電粒子線、特に好ましくはKrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長157nm）および電子線である。

また、放射線量等の露光条件は、ポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて適宜選定される。

また、レジストパターンの形成に際しては、露光後に加熱処理（以下、「PEB」という。）を行うことが、レジストの見掛けの感度を向上させる点で好ましい。

PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～150℃である。

#### 【0206】

その後、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液で現像することにより、所定のポジ型またはネガ型のレジストパターンを形成する。

前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の1種以上を溶解したアルカリ性水溶液が使用され、特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。

前記アルカリ性水溶液の濃度は、好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは1～10重量%、特に好ましくは2～5重量%である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度を10重量%以下とすることにより、非露光部（ポジ型の場合）または露光部（ネガ型の場合）のアルカリ現像液への溶解を抑制することができる。

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することが好ましく、それによりレジスト被膜に対するアルカリ現像液の濡れ性を高めることができる。

なお、前記アルカリ性水溶液からなる現像液で現像した後は、一般に、水で洗浄して乾燥する。

#### 【0207】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

ここで、%および部は特記しない限り重量基準である。

下記する酸発生剤（A-1）～（A-4）の質量分析は、下記の条件で実施した。

装置：日本電子（株）製JMS-AX505W型質量分析計

エミッター電流：5mA（使用ガス：Xe）

加速電圧：3.0kV

10N MULTI：1.3

イオン化法：高速原子衝撃法（FAB）

検出イオン：カチオン（+）およびアニオン（-）

測定質量範囲：20～1500m/z

スキャン：30秒

分解能：1500

マトリックス：グリセリン

また、酸発生剤（A-1）～（A-4）の<sup>1</sup>H-NMR分析は、日本電子（株）製「JNM-EX270」を用い、測定溶媒としてCDCl<sub>3</sub>を使用して実施した。

#### 【0208】

〔酸発生剤（I）の合成〕

合成例1

トリフェニルスルホニウムブロミド16.5gをイオン交換水150ミリリットルに溶解した溶液を、500ミリリットルナスフラスコに入れ、ヘキサフルオロプロパン-1,3

ージスルホン酸ジカリウム 8.5 g および塩化メチレン 150 ミリリットルを室温で添加したのち、同温度で1時間攪拌した。その後、有機層を分離してイオン交換水で5回洗浄したのち、減圧濃縮することにより、白色固体状のビス(トリフェニルスルホニウム)ヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジスルホネート 18.1 g を得た。

この化合物を、酸発生剤(A-1)とする。

【0209】

酸発生剤(A-1)の質量分析の結果は、カチオン部分が $m/z = 263$  ( $M^+$ )、アニオン部分が $m/z = 573$  ( $M^-$ )であった。

また、酸発生剤(A-1)の $^1H$ -NMR分析の結果(化学シフト $\delta$ (ppm))は、次のとおりである。

7.80-7.65 (30H)

【0210】

合成例2

1-n-ブトキシナフタレン 8 g および五酸化リン-メタンスルホン酸混合物 21.2 g を、500 ミリリットルナスフラスコに入れ、室温で15分間攪拌したのち、テトラメレンスルホキシド 4.8 g を0℃で滴下して、20分間攪拌した。その後、徐々に室温まで昇温させて、さらに1時間攪拌したのち、再度0℃まで冷却して、イオン交換水 200 ミリリットルを加え、25%アンモニア水でpHを7.0に調節して、室温で1時間攪拌した。その後、反応溶液をエーテルで洗浄したのち、ヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジスルホン酸ジカリウム 6.1 g および塩化メチレン 100 ミリリットルを室温で添加して、同温度で1時間攪拌した。その後、有機層を分離して、イオン交換水で5回洗浄したのち、減圧濃縮し、得られた濃縮物を塩化メチレン/n-ヘキサン系にて再沈処理を行うことにより、ビス〔1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム〕ヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジスルホネート 13.0 g を得た。

この化合物を、酸発生剤(A-2)とする。

【0211】

酸発生剤(A-2)の質量分析の結果は、カチオン部分が $m/z = 287$  ( $M^+$ )、アニオン部分が $m/z = 596$  ( $M^-$ )であった。

また、酸発生剤(A-2)の $^1H$ -NMR分析の結果(化学シフト $\delta$ (ppm))は、次のとおりである。

8.39 (2H)

8.28 (2H)

7.99 (2H)

7.75 (2H)

7.63 (2H)

7.05 (2H)

4.35 (4H)

4.22 (4H)

3.71 (4H)

2.62 (8H)

1.77-1.98 (8H)

1.03 (6H)

【0212】

合成例3

ジフェニルヨードニウムクロリド 15.0 g をイオン交換水 700 ミリリットルに溶解した溶液を、2リットル三角フラスコに入れ、ヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジスルホン酸ジカリウム 7.8 g を添加して、同温度で3時間攪拌した。その後、析出した結晶を吸引ろ過して水で十分洗浄したのち、減圧乾燥して、白色固体状のビス(ジフェニルヨードニウム)ヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジスルホネート 15.6 g を得た。

この化合物を、酸発生剤(A-3)とする。

## 【0213】

酸発生剤 (A-3) の質量分析の結果は、カチオン部分が  $m/z = 281$  ( $M^+$ )、アニオン部分が  $m/z = 591$  ( $M^-$ ) であった。

また、酸発生剤 (A-3) の  $^1H$ -NMR分析の結果 (化学シフト  $\delta$  (ppm)) は、次のとおりである。

8.03 (8H)

7.56 (4H)

7.41 (8H)

## 【0214】

## 合成例4

500ミリリットルナスフラスコに、ヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジ (スルホニルクロリド) 15.0 g、アセトン180 gおよびN-ヒドロキシビスクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド19.2 gを順次入れて5℃に冷却したのち、同温度に保って、トリエチルアミン15 gをアセトン20 gに溶解した溶液を滴下し、同温度で5時間攪拌した。その後、反応溶液を大量の水中に滴下し、得られた析出物をアセトン/水系で2回再結晶させ、得られた結晶を塩化メチレンに溶解して、有機層を5%シュウ酸水溶液およびイオン交換水で順次洗浄したのち、減圧濃縮して塩化メチレンを除去することにより、N, N'-[ヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジ (スルホニルオキシ)] ビス (ビスクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド) 22.3 gを得た。

この化合物を、酸発生剤 (A-4) とする。

## 【0215】

酸発生剤 (A-4) の質量分析の結果は、 $m/z = 635$  ( $M^+ + 1$ ) であった。

また、酸発生剤 (A-4) の  $^1H$ -NMR分析の結果 (化学シフト  $\delta$  (ppm)) は、次のとおりである。

6.19 (4H)

3.49 (4H)

3.35 (4H)

1.82 (4H)

## 【0216】

## 〔酸解離性基含有樹脂 (B) の合成〕

## 合成例5

4-アセトキシスチレン101 g、スチレン5 g、4-tert-ブトキシスチレン42 g、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 6 gおよびtert-デシルメルカプタン1 gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル160 gに溶解したのち、窒素雰囲気下、反応温度を70℃に保持して、16時間重合した。重合後、反応溶液を大量のn-ヘキサン中に滴下して、生成樹脂を凝固精製した。

次いで、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル150 gを加えたのち、さらにメタノール300 g、トリエチルアミン80 gおよび水15 gを加え、沸点にて還流させながら、8時間加水分解反応を行った。反応後、溶剤およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、 $M_w$ が16,000、 $M_w/M_n$ が1.7であり、 $^{13}C$ -NMR分析の結果、4-ヒドロキシスチレンとスチレンと4-tert-ブトキシスチレンとの共重合モル比が72:5:23の共重合体であった。

この樹脂を、樹脂 (B-1) とする。

## 【0217】

樹脂 (B-1) および下記する樹脂 (B-2) ~ (B-11) の $M_w$ および $M_n$ の測定は、東ソー (株) 製GPCカラム (G2000H<sub>XL</sub> 2本、G3000H<sub>XL</sub> 1本、G4000H<sub>XL</sub> 1本) を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶剤テトラヒドロ

フラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

#### 【0218】

##### 合成例6

4-アセトキシスチレン100g、アクリル酸 $\alpha$ -ブチル25g、スチレン18g、AIBN6gおよび $\alpha$ -ブチルメルカプタン1gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル230gに溶解し、窒素雰囲気下、反応温度を70℃に保持して、16時間重合した。重合後、反応溶液を大量の $n$ -ヘキサン中に滴下して、生成樹脂を凝固精製した。

次いで、この精製樹脂にプロピレングリコールモノメチルエーテル150gを加え、さらにメタノール300g、トリエチルアミン80gおよび水15gを加えたのち、沸点にて還流させながら、8時間加水分解反応を行った。反応後、溶剤およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、 $M_w$ が11,500、 $M_w/M_n$ が1.6であり、 $^{13}\text{C}$ -NMR分析の結果、4-ヒドロキシスチレンとアクリル酸 $\alpha$ -ブチルとスチレンとの共重合モル比が61:19:20の共重合体であった。

この樹脂を、樹脂（B-2）とする。

#### 【0219】

##### 合成例7

4- $\alpha$ -ブトキシスチレン176gを、テトラヒドロフラン500ミリリットル中、-78℃で、 $n$ -ブチルリチウムを触媒として、アニオン重合した。重合後、反応溶液を大量のメタノール中に滴下して、生成樹脂を凝固精製した。

次いで、この精製樹脂をジオキサン600gに溶解して、希塩酸を加え、70℃で2時間加水分解反応を行った。その後、反応溶液を大量の水中に滴下して、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂をアセトンに溶解して、大量の水中に凝固する操作を繰返したのち、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、 $M_w$ が10,400、 $M_w/M_n$ が1.10であり、 $^{13}\text{C}$ -NMR分析の結果、ポリ（4- $\alpha$ -ブトキシスチレン）中の $\alpha$ -ブチル基の一部のみが加水分解した構造を有し、4- $\alpha$ -ブトキシスチレンと4-ヒドロキシスチレンとの共重合モル比が68:32の共重合体であった。

この樹脂を、樹脂（B-3）とする。

#### 【0220】

##### 合成例8

共重合モル比90:10の4-ヒドロキシスチレン/4- $\alpha$ -ブトキシスチレン共重合体25gを、酢酸 $n$ -ブチル100gに溶解して、窒素ガスにより30分間バブリングを行ったのち、エチルビニルエーテル3.3gを加え、触媒として $p$ -トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1gを添加して、室温で12時間反応させた。その後、反応溶液を大量の1%アンモニア水溶液中に滴下して、樹脂を凝固させて、ろ過したのち、減圧下50℃で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、 $M_w$ が13,000、 $M_w/M_n$ が1.01であり、 $^{13}\text{C}$ -NMR分析の結果、ポリ（4-ヒドロキシスチレン）中のフェノール性水酸基の水素原子の23モル%がエトキシエチル基で、10モル%が $\alpha$ -ブチル基で置換された構造を有するものであった。

この樹脂を、樹脂（B-4）とする。

#### 【0221】

##### 合成例9

メタクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]ノナン-2-イル53.69gおよびメタクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル46.31gを2-ブタノン200gに溶解し、さらにジメチルアゾビスブチレート4.04gを投入した単量体溶液を準備した。

別に、2-ブタノン100gを投入した1,000ミリリットル三口フラスコを30分窒素パージした。その後、内容物を攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗を用いて前記単量体溶液を4時間かけて滴下して、滴下開始を重合開始時間とし、6時間重合した。重合後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却したのち、メタノール2,000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、得られた白色粉末を2度メタノール400gと混合してスラリー状で洗浄したのち、ろ別し、減圧下50℃で17時間乾燥して、白色粉末の樹脂を得た。

得られた樹脂は、Mwが9,700、Mw/Mnが2.14であり、 $^{13}\text{C}$ -NMR分析の結果、メタクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]ノナン-2-イルとメタクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イルとの共重合モル比が59.6:40.4の共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(B-5)とする。

#### 【0222】

##### 合成例10

メタクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル40.90g、メタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル15.47gおよびメタクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]ノナン-2-イル43.64gを2-ブタノン200gに溶解し、さらにジメチルアゾビスブチレート4.02gを投入した単量体溶液を準備した。

別に、2-ブタノン100gを投入した1,000ミリリットル三口フラスコを30分窒素パージした。その後、内容物を攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗を用いて前記単量体溶液を4時間かけて滴下して、滴下開始を重合開始時間とし、6時間重合した。重合後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却したのち、メタノール2,000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、得られた白色粉末を2度メタノール400gと混合してスラリー状で洗浄したのち、ろ別し、減圧下50℃で17時間乾燥して、白色粉末の樹脂を得た。

得られた樹脂は、Mwが9,200、Mw/Mnが2.00であり、 $^{13}\text{C}$ -NMR分析の結果、メタクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イルとメタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルとメタクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]ノナン-2-イルとの共重合モル比が36.2:15.2:48.6の共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(B-6)とする。

#### 【0223】

##### 合成例11

メタクリル酸1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル43.66g、メタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル14.74gおよびメタクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]ノナン-2-イル43.66gを2-ブタノン200gに溶解し、さらにジメチルアゾビスイソブチレート3.83gを投入した単量体溶液を準備した。

別に、2-ブタノン100gを投入した1,000ミリリットル三口フラスコを30分窒素パージした。その後、内容物を攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗を用いて前記単量体溶液を4時間かけて滴下して、滴下開始を重合開始時間とし、6時間重合した。重合後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却したのち、メタノール2,000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、得られた白色粉末を2度メタノール400gと混合してスラリー状で洗浄したのち、ろ別し、減圧下50℃で17時間乾燥して、白色粉末の樹脂を得た。

得られた樹脂は、Mwが9,600、Mw/Mnが1.96であり、 $^{13}\text{C}$ -NMR分析の結果、メタクリル酸1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルとメタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルとメタクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]ノナン-2-イルとの共重合モル比が35.6:15.

1 : 4 9 . 3 の共重合体であった。

この樹脂を、樹脂 ( B - 7 ) とする。

#### 【 0 2 2 4 】

##### 合成例 1 2

メタクリル酸 2-エチルアダマンタン-2-イル 1 6 . 1 3 g、メタクリル酸 2-メチルアダマンタン-2-イル 4 0 . 5 8 g およびメタクリル酸 5-オキソ-4-オキサトリシクロ [ 4 . 2 . 1 . 0 <sup>3</sup> . 7 ] ノナン-2-イル 3 . 2 9 g を 2-ブタノン 2 0 0 g に溶解し、さらにジメチルアゾビスイソブチレート 3 . 9 9 g を投入した単量体溶液を準備した。

別に、2-ブタノン 1 0 0 g を投入した 1 , 0 0 0 ミリリットル三口フラスコを 3 0 分窒素パージした。その後、内容物を攪拌しながら 8 0 °C に加熱し、滴下漏斗を用いて前記単量体溶液を 4 時間かけて滴下して、滴下開始を重合開始時間とし、6 時間重合した。重合後、反応溶液を水冷して 3 0 °C 以下に冷却したのち、メタノール 2 , 0 0 0 g 中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、得られた白色粉末を 2 度メタノール 4 0 0 g と混合してスラリー状で洗浄したのち、ろ別し、減圧下 5 0 °C で 1 7 時間乾燥して、白色粉末の樹脂を得た。

得られた樹脂は、Mw が 8 , 9 0 0、Mw/Mn が 2 . 0 0 であり、<sup>13</sup>C-NMR 分析の結果、メタクリル酸 2-エチルアダマンタン-2-イルとメタクリル酸 2-メチルアダマンタン-2-イルとメタクリル酸 5-オキソ-4-オキサトリシクロ [ 4 . 2 . 1 . 0 <sup>3</sup> . 7 ] ノナン-2-イルとの共重合モル比が 1 3 . 7 : 3 8 . 2 : 4 8 . 1 の共重合体であった。

この樹脂を、樹脂 ( B - 8 ) とする。

#### 【 0 2 2 5 】

##### 合成例 1 3

アクリル酸 5-オキソ-4-オキサトリシクロ [ 4 . 2 . 1 . 0 <sup>3</sup> . 7 ] ノナン-2-イル 4 2 . 4 4 g、アクリル酸 3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル 1 5 . 1 0 g およびアクリル酸 2-エチルアダマンタン-2-イル 4 2 . 4 6 g を 2-ブタノン 2 0 0 g に溶解し、さらにジメチルアゾビスブチレート 4 . 1 7 g を投入した単量体溶液を準備した。

別に、2-ブタノン 1 0 0 g を投入した 1 , 0 0 0 ミリリットル三口フラスコを 3 0 分窒素パージした。その後、内容物を攪拌しながら 8 0 °C に加熱し、滴下漏斗を用いて前記単量体溶液を 4 時間かけて滴下して、滴下開始を重合開始時間とし、6 時間重合した。重合後、反応溶液を水冷して 3 0 °C 以下に冷却したのち、メタノール 2 , 0 0 0 g 中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、得られた白色粉末を 2 度メタノール 4 0 0 g と混合してスラリー状で洗浄したのち、ろ別し、減圧下 5 0 °C で 1 7 時間乾燥して、白色粉末の樹脂を得た。

得られた樹脂は、Mw が 1 0 , 2 0 0、Mw/Mn が 1 . 7 5 であり、<sup>13</sup>C-NMR 分析の結果、アクリル酸 5-オキソ-4-オキサトリシクロ [ 4 . 2 . 1 . 0 <sup>3</sup> . 7 ] ノナン-2-イルとアクリル酸 3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルとアクリル酸 2-エチルアダマンタン-2-イルとの共重合モル比が 4 9 . 2 : 1 5 . 3 : 3 5 . 5 の共重合体であった。

この樹脂を、樹脂 ( B - 9 ) とする。

#### 【 0 2 2 6 】

##### 合成例 1 4

メタクリル酸 5-オキソ-4-オキサトリシクロ [ 4 . 2 . 1 . 0 <sup>3</sup> . 7 ] ノナン-2-イル 5 5 . 0 0 g、メタクリル酸 3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル 1 1 . 7 0 g およびアクリル酸 1-エチルシクロペンチル 3 3 . 3 1 g を 2-ブタノン 2 0 0 g に溶解し、さらにジメチルアゾビスブチレート 4 . 5 6 g を投入した単量体溶液を準備した。

別に、2-ブタノン 1 0 0 g を投入した 1 , 0 0 0 ミリリットル三口フラスコを 3 0 分窒素パージした。その後、内容物を攪拌しながら 8 0 °C に加熱し、滴下漏斗を用いて前記単

量体溶液を4時間かけて滴下して、滴下開始を重合開始時間とし、6時間重合した。重合後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却したのち、メタノール2,000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、得られた白色粉末を2度メタノール400gと混合してスラリー状で洗浄したのち、ろ別し、減圧下50℃で17時間乾燥して、白色粉末の樹脂を得た。

得られた樹脂は、Mwが8,500、Mw/Mnが1.75であり、 $^{13}\text{C}$ -NMR分析の結果、メタクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]ノナン-2-イルとメタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルとアクリル酸1-エチルシクロペンチルとの共重合モル比が5.3:7:11.1:35.2の共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(B-10)とする。

【0227】

合成例15

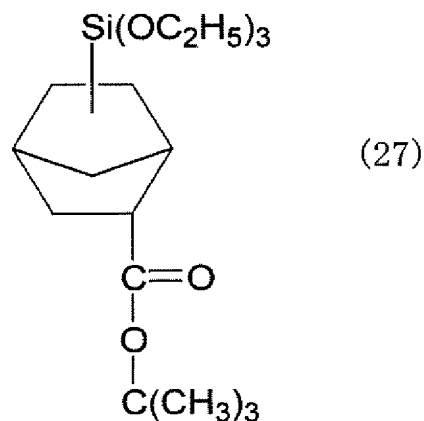
3つ口フラスコに、下記式(27)で表されるシラン化合物1.52g、下記式(28)で表されるシラン化合物1.57g、メチルトリエトキシシラン1.91g、4-メチル-2-ペンタノン15gおよび1.75%シュウ酸水溶液1.31gを加えて、攪拌しつつ、80℃で6時間反応させたのち、反応容器を水冷して、反応を停止した。その後、反応溶液を分液ロートに移して、水層を廃棄し、さらにイオン交換水を加えて水洗し、反応溶液が中性になるまで水洗を繰り返したのち、有機層を減圧留去して、樹脂を得た。

この樹脂は、Mwが2,500であり、前記式(20-2)で表される構造単位と前記式(22-1)で表される構造単位とのモル比が54.7:45.3の樹脂であった。

この樹脂を、樹脂(B-11)とする。

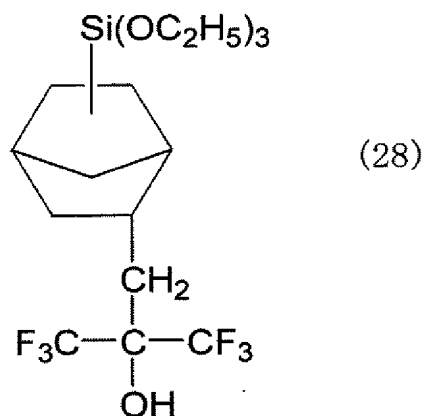
【0228】

【化91】



【0229】

【化92】



## 【0230】

## 【実施例】

実施例および比較例における評価は、下記の要領で実施した。

感度：

シリコンウェハー上に形成したレジスト被膜に露光し、直ちにPEBを行って、アルカリ現像したのち、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、露光光源がArFエキシマレーザー以外の場合は線幅0.22μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、また露光光源がArFエキシマレーザーの場合は線幅0.16μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量として、この最適露光量により感度を評価した。

解像度：

最適露光量で露光したときに解像されるライン・アンド・スペースパターン（1L1S）の最小寸法を解像度とした。

## 【0231】

マスクパターン依存性：

最適露光量で露光して、露光光源がArFエキシマレーザー以外の場合は設計寸法0.22μmの1L10Sパターン（0.22μmライン／2.2μmスペース）を形成し、また露光光源がArFエキシマレーザーの場合は設計寸法0.16μmの1L／10Sパターン（0.16μmライン／1.6μmスペース）を形成したとき、得られたラインパターンの線幅が設計寸法（0.22μmまたは0.16μm）の70%を越えるときを「良好」とし、70%以下のときを「不良」とした。

## 【0232】

焦点深度：

露光光源がKrFエキシマレーザーの場合は、設計寸法0.20μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成する露光量における0.20μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）の焦点深度を測定し、また露光光源がArFエキシマレーザーの場合は、設計寸法0.13μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成する露光量における0.13μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）の焦点深度を測定して評価した。

## 【0233】

実施例1～24および比較例1～3

表1に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。その後、各組成物溶液をシリコンウェハー上にスピコートしたのち、表2に示す条件でPBを行って、表2に示す膜厚のレジスト被膜を形成した。

次いで、露光光源がKrFエキシマレーザー（表2中、「KrF」と表示）の場合は、（株）ニコン製ステッパーNSR2205 EX12B（開口数0.55）を用い、露光光

源がArFエキシマレーザー（表2中、「ArF」と表示）の場合は、（株）ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置（開口数0.55）を用い、露光光源がF<sub>2</sub>エキシマレーザー（表2中、「F2」と表示）の場合は、Ultratech社製F<sub>2</sub>エキシマレーザー露光装置XLS（開口数0.60）を用い、また露光光源が電子線の場合は、（株）日立製作所製直描用電子線描画装置HL700（加速電圧を30KeVから50KeVに改良した装置）を用いて、それぞれ露光したのち、表2に示す条件でPEBを行った。その後、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で1分間、パドル法により現像したのち、純水で水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成して、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 【0234】

表1において、酸発生剤（I）および樹脂（B-1）～（B-11）以外の成分は、下記のとおりである。

#### 他の酸発生剤

a-1：N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド

a-2：トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

a-3：1-（4-n-ブトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

a-4：ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン

#### 【0235】

#### アルカリ可溶性樹脂

C-1：4-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体（共重合モル比=78：22、Mw=3,100、Mw/Mn=1.13）

#### 架橋剤

D-1：N,N,N,N-テトラ（メトキシメチル）グリコールウリル

#### 酸拡散制御剤

E-1：トリ-n-オクチルアミン

E-2：トリエタノールアミン

E-3：2-フェニルベンズイミダゾール

E-4：1,2-ジメチルイミダゾール

E-5：N-メ-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール

#### 他の添加剤

F-1：デオキシコール酸メ-ブトキシカルボニルメチル

#### 溶剤

S-1：乳酸エチル

S-2：3-エトキシプロピオン酸エチル

S-3：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S-4：2-ヘプタノン

S-5：シクロヘキサノン

S-6：γ-ブチロラクトン

#### 【0236】

#### 【表1】

表 1

	酸発生剤 (部)	樹 脂 (部)	酸拡散制御剤 (部)	架橋剤 (部)	他の添加剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例 1	A-1 (3)	B-1 (100)	E-2 (0.1)	—	—	S-1 (800)
実施例 2	A-2 (3)	B-1 (100)	E-3 (0.1)	—	—	S-1 (800)
実施例 3	A-3 (3)	B-1 (100)	E-3 (0.2)	—	—	S-1 (800)
実施例 4	A-4 (3)	B-1 (100)	E-5 (0.2)	—	—	S-1 (400)
実施例 5	A-3 (1) a-1 (6)	B-1 (100)	E-5 (0.2)	—	—	S-3 (400) S-1 (400) S-3 (400)
実施例 6	A-1 (2) a-1 (5)	B-2 (100)	E-5 (0.15)	—	—	S-1 (400) S-3 (400)
実施例 7	A-3 (2)	B-2 (100)	E-2 (0.1)	—	—	S-1 (400) S-2 (400)
実施例 8	A-3 (2)	B-3 (100)	E-3 (0.1)	—	—	S-1 (400) S-3 (400)
実施例 9	A-1 (2)	B-4 (100)	E-1 (0.1)	—	—	S-1 (400) S-3 (400)
実施例 10	A-1 (1) a-4 (5)	B-4 (100)	E-1 (0.1) E-4 (0.1)	—	—	S-1 (400) S-3 (400)
実施例 11	A-1 (2)	B-5 (100)	E-2 (0.1)	—	—	S-3 (700) S-6 ( 50)
実施例 12	A-2 (5)	B-5 ( 92)	E-3 (0.15)	—	F-1 (8)	S-3 (700) S-6 ( 50)
実施例 13	A-1 (2) a-3 (3)	B-5 (100)	E-3 (0.2)	—	—	S-3 (700) S-6 ( 50)
実施例 14	A-2 (3) a-2 (1)	B-5 (100)	E-2 (0.15)	—	—	S-3 (700) S-6 ( 50)
実施例 15	A-2 (3) a-2 (1)	B-5 (100)	E-3 (0.15)	—	—	S-3 (700) S-6 ( 50)
実施例 16	A-1 (2) a-3 (3)	B-5 (100)	E-3 (0.1)	—	—	S-3 (700) S-6 ( 50)
実施例 17	A-1 (1) A-2 (4)	B-6 (100)	E-3 (0.1)	—	—	S-1 (250) S-3 (550)
実施例 18	A-1 (2.5)	B-7 (100)	E-2 (0.1)	—	—	S-4 (500) S-5 (100)
実施例 19	A-2 (5.5)	B-8 (100)	E-5 (0.1)	—	—	S-4 (500) S-5 (100)
実施例 20	A-1 (1) a-2 (4)	B-9 (100)	E-3 (0.2)	—	—	S-4 (500) S-5 (100)
実施例 21	A-2 (4)	B-10 (100)	E-3 (0.15)	—	—	S-4 (500) S-5 (100)
実施例 22	A-1 (3)	B-11 (100)	E-3 (0.1)	—	—	S-4 (1200)
実施例 23	A-1 (3.5)	B-1 (100)	E-3 (0.1)	—	—	S-1 (400) S-3 (400)
実施例 24	A-1 (3)	C-1 ( 97) B-4 ( 3)	E-1 (0.1)	D-1 (7)	—	S-1 (550) S-3 (250)
比較例 1	a-1 (3)	B-1 (100)	E-5 (0.1)	—	—	S-1 (400) S-3 (400)
比較例 2	a-2 (3)	B-5 (100)	E-2 (0.1)	—	—	S-3 (700) S-6 ( 50)
比較例 3	a-3 (5.5)	B-5 (100)	E-3 (0.1)	—	—	S-3 (700) S-6 ( 50)

【 0 2 3 7 】

【表 2】

表 2

	膜 厚 (Å)	P B		露光光源	P E B	
		温度 (℃)	時間 (秒)		温度 (℃)	時間 (秒)
実施例 1	5,000	120	90	K r F	130	90
実施例 2	5,000	120	90	K r F	130	90
実施例 3	5,000	120	90	K r F	130	90
実施例 4	5,000	140	90	K r F	140	90
実施例 5	5,000	120	90	K r F	140	90
実施例 6	5,000	120	90	K r F	130	90
実施例 7	5,000	130	90	K r F	130	90
実施例 8	5,000	130	90	K r F	130	90
実施例 9	5,000	100	90	K r F	100	90
実施例 10	5,000	100	90	K r F	100	90
実施例 11	3,300	130	90	A r F	130	90
実施例 12	3,300	130	90	A r F	130	90
実施例 13	3,300	130	60	A r F	130	90
実施例 14	3,300	130	90	A r F	130	90
実施例 15	3,300	130	130	A r F	130	90
実施例 16	3,300	130	130	A r F	130	90
実施例 17	3,300	130	90	A r F	120	90
実施例 18	3,300	130	90	A r F	110	90
実施例 19	3,300	130	90	A r F	110	90
実施例 20	3,300	130	90	A r F	140	90
実施例 21	3,300	130	90	A r F	130	90
実施例 22	1,000	130	90	F2	110	90
実施例 23	3,000	120	90	電子線	130	90
実施例 24	5,000	90	90	K r F	110	90
比較例 1	5,000	120	90	K r F	130	90
比較例 2	3,300	130	90	A r F	130	90
比較例 3	3,300	130	90	A r F	130	90

【 0 2 3 8 】

【表 3】

表 3

	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	感度	マスクパターン 依存性	焦点深度 ( $\mu\text{m}$ )
実施例 1	0.19	380 J/ $\text{m}^2$	良好	1.2
実施例 2	0.18	400 "	良好	1.3
実施例 3	0.18	340 "	良好	1.4
実施例 4	0.19	460 "	良好	1.2
実施例 5	0.17	350 "	良好	1.3
実施例 6	0.18	400 "	良好	1.3
実施例 7	0.20	430 "	良好	1.2
実施例 8	0.18	390 "	良好	1.3
実施例 9	0.19	460 "	良好	1.4
実施例 10	0.18	440 "	良好	1.2
実施例 11	0.12	280 "	良好	0.6
実施例 12	0.11	240 "	良好	0.7
実施例 13	0.13	300 "	良好	0.6
実施例 14	0.12	320 "	良好	0.7
実施例 15	0.12	300 "	良好	0.6
実施例 16	0.13	270 "	良好	0.6
実施例 17	0.12	290 "	良好	0.7
実施例 18	0.11	260 "	良好	0.7
実施例 19	0.12	300 "	良好	0.7
実施例 20	0.12	280 "	良好	0.6
実施例 21	0.13	250 "	良好	0.6
実施例 22	0.10	150 "	良好	—
実施例 23	0.11	2.8 $\mu\text{C}$	良好	—
実施例 24	0.18	450 J/ $\text{m}^2$	良好	1.2
比較例 1	0.20	390 "	不良	0.8
比較例 2	0.13	230 "	不良	0.3
比較例 3	0.13	290 "	不良	0.4

## 【0239】

表3から、本発明の酸発生剤（I）を使用した感放射線性樹脂組成物は、マスクパターン依存性に優れ、かつ焦点深度が良好であり、また高感度および高解像度であることが明らかとなる。

## 【0240】

## 【発明の効果】

本発明の酸発生剤（I）は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザーあるいはEUVに代表される遠紫外線や電子線等の活性放射線に対する透明性が良好で、これらの活性放射線に感応して、ないしは加熱により、ジスルホン酸（I-a）を発生する成分であり、特に、化学増幅型レジストとして有用なポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤として極めて好適に使用することができる。

## 【0241】

酸発生剤（I）を含有する、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物は、酸発生剤（I）から発生する酸が十分高い酸性度および沸点を有するとともに、レジスト被膜中での拡散長が適度に短く、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザーあるいはEUVに代表される遠紫外線や電子線等の活性放射線に有効に感応して、マスクパターン依存性が小さく、かつ焦点深度に優れ、

また高感度および高解像度であり、今後ますます微細化が進行するとみられる集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野で極めて好適に使用することができる。

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 D 491/18	C 0 7 D 491/18	4 H 0 0 6
G 0 3 F 7/004	G 0 3 F 7/004 5 0 3 A	
G 0 3 F 7/038	G 0 3 F 7/038 6 0 1	
G 0 3 F 7/039	G 0 3 F 7/039 6 0 1	
H 0 1 L 21/027	H 0 1 L 21/30 5 0 2 R	

(72)発明者 王 勇

東京都中央区築地五丁目6番10号

ジェイエスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC04 AC08 AD01 AD03 BE00 BE07 BE10 BG00  
CC17

4C034 CG10

4C050 AA03 BB04 CC16 DD07 EE01 FF01 GG03 HH04

4C069 AC31 BC10 BC12

4C204 CB19 DB30 EB03 FB33 GB01

4H006 AA01 AA03 AB81